

Kinetische und mechanistische Untersuchung der heterogenen Reaktionen von Stickoxiden an Mineralstaub-Oberflächen

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
(Dr. rer. nat.)

Fachbereich Chemie
der Universität Essen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Christoph Börensen
aus Kiel

Essen, im Januar 2001

Tag der Disputation: 24. Januar 2001

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Boese

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Zellner

2. Gutachter: Prof. Dr. K. H. Becker

Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Reinhard Zellner dafür danken, daß er die Betreuung der vorliegenden Arbeit übernommen hat, jederzeit für Fragen zur Verfügung stand und die Arbeit durch kritische Betrachtungen vorangebracht hat. Gleichermaßen möchte ich Dr. Rainer Vogt für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung in Aachen danken. Bei Dr. Sabine Seisel möchte ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit bei den Knudsenzellen-Experimenten bedanken, sowie für die vielen Diskussionen über die Interpretation der gefundenen Ergebnisse. Mein Dank gilt ebenfalls meinen Kollegen Dr. Ulf Kirchner und Dipl.-Ing. Volker Scheer in Aachen für das gute Arbeitsklima und die fortwährende Hilfe bei allen Problemen.

Die Mühe, die sich die Korrekturleser gegeben haben, hat meine Hoffnungen weit übertroffen. Ich möchte mich bedanken bei Dr. Sabine Seisel, Dipl.-Ing. Andreas Bäuerle, Dr. Kim Lukoschus, Dipl.-Inf. Ron Fäseke und insbesondere bei Dipl.-Chem. Swen Wagner.

Weiterhin möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe in Essen für die freundliche Aufnahme und die hitzigen Diskussionen bedanken.

Der untersuchte Sahara-Staub wurde mir freundlicher Weise von Dr. Rémy Losno und Dipl.-Chem. Karine Desboeuf, LISA, Paris zur Verfügung gestellt. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Lothar Schütz und Prof. Dr. Ruprecht Jaenicke von der Universität Mainz für die Gobi-Staub Proben bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die teilweise Finanzierung der Arbeit im Rahmen des AFS-Projekts 07AF210A.

Letztlich gilt mein Dank meiner Frau Imke Bäuerle; ohne Ihre Ideen und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Die experimentellen Arbeiten wurden mit Ausnahme der Knudsenzellen-Untersuchungen im Zeitraum vom Januar 1997 bis September 2000 am Ford Forschungszentrum Aachen durchgeführt. Die Knudsenzellen-Experimente wurden am Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Essen durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Mineralisches Aerosol in der Atmosphäre	1
1.2	Stickoxidverbindungen	4
1.3	Wechselwirkung zwischen mineralischem Aerosol und Stickoxiden	5
1.4	Problemstellung und Lösungsansatz	6
1.4.1	Modellsubstanzen	6
1.4.2	Experimenteller Ansatz	7
2	Experimenteller Teil	9
2.1	DRIFT-Spektroskopie	9
2.1.1	Historische Entwicklung	9
2.1.2	Meßprinzip	10
2.1.3	Details der verwendeten Methode	11
2.2	Probenvorbereitung	13
2.2.1	Langsame Reaktionen	13
2.2.2	Schnelle Reaktionen	13
2.3	Strömungssystem	14
2.4	Knudsenzelle	16
2.5	BET-Oberflächenbestimmungen	19
2.6	Ionenchromatographie	19
2.7	Chemikalien	19
2.7.1	Modellsubstanzen	19
2.7.2	Darstellung von NO ₂ , HNO ₃ und N ₂ O ₅	21
3	Gasaufnahme und Reaktivität an porösen Oberflächen	24
3.1	Der „wahre“ Aufnahmekoeffizient	24
3.1.1	Modellbeschreibung	25
3.1.2	Verwendete Beziehungen	26
4	Ergebnisse und Diskussion der Reaktionen von NO₂	28
4.1	Reaktion von Al ₂ O ₃ mit NO ₂	28
4.1.1	Reaktionsprodukte	28
4.1.2	Reaktionsordnung	34
4.1.3	Mechanismus	38
4.1.4	Kinetische Ergebnisse	40

5	Ergebnisse und Diskussion der Reaktionen von HNO_3 und N_2O_5	44
5.1	Reaktionen mit HNO_3	44
5.1.1	Reaktion von Al_2O_3 mit HNO_3	44
5.1.2	Reaktion von Sahara-Staub mit HNO_3	45
5.1.3	Reaktion von Arizona-Staub mit HNO_3	47
5.1.4	Reaktion von Gobi-Staub mit HNO_3	47
5.1.5	Mechanismus der Reaktionen mit HNO_3	50
5.2	Reaktionen mit N_2O_5	50
5.2.1	Reaktion von Al_2O_3 mit N_2O_5	50
5.2.2	Reaktion von Sahara-Staub mit N_2O_5	52
5.2.3	Mechanismus der Reaktionen mit N_2O_5	52
5.2.4	Kinetik der Reaktionen mit N_2O_5	52
5.2.5	Durchführung der Diffusionskorrektur für N_2O_5	55
5.3	Einfluß der Luftfeuchtigkeit	56
5.3.1	Erneuerung von Oberflächenplätzen	58
5.3.2	Vergleich mit der Aufnahme von NO_y an Wasseroberflächen	61
6	Atmosphärisch-chemische Bedeutung der untersuchten Reaktionen	63
7	Zusammenfassung	65
8	Anhang	67
8.1	Konzentrationsberechnung	67
8.2	BET-Oberflächenmessung	70
8.3	Spektren der reinen Modellsubstanzen	74
8.4	Meßwerte	75
	Abbildungsverzeichnis	80
	Tabellenverzeichnis	82
	Literaturverzeichnis	83

1 Einleitung

Die Atmosphäre der Erde besteht zum allergrößten Anteil aus Stickstoff (78,08%) und Sauerstoff (20,95%); eine Zusammensetzung, die für die Lebewesen von entscheidender Bedeutung ist und die im Laufe der jüngeren Erdgeschichte bemerkenswert konstant geblieben ist. Die Eigenschaften der Atmosphäre und die chemischen Prozesse, die in ihr ablaufen, werden jedoch entscheidend von einer Vielzahl von Spurengasen bestimmt, die zwar nur in vergleichsweise kleinen Konzentrationen vorkommen, durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften aber sehr wichtig werden können. Im Mittelpunkt allgemeinen Interesses steht Ozon, dessen Vorkommen in der Stratosphäre („Ozonschicht“) für das Leben auf der Erde von entscheidender Bedeutung ist, weil es als einziges Gas in der Atmosphäre die schädliche UV-Strahlung im Bereich von 210 bis 310 nm absorbiert. Auf der anderen Seite ist bodennahes Ozon durch seine reizende Wirkung auf die Atemorgane ein Problem; es bildet zusammen mit den ebenfalls schädlichen Stickoxiden einen wichtigen Teils des besonders in industrialisierten Gebieten auftretenden Sommer-smogs. Die Stickoxide sind dabei eine Vorläufersubstanz bei der Ozonbildung. Ihre Konzentration kann durch lokale und globale Modelle berechnet werden. Es ist aber auch bekannt, daß die Vorhersagen der gängigen globalen Modelle für die Konzentration an Stickoxiden und Salpetersäure über den Ergebnissen der Feldmessungen liegen (*Tabazadeh et al.*, 1998). Als mögliche, bislang unzureichend berücksichtigte Senke wurde in den letzten Jahren die Reaktion der Stickoxide an mineralischem Staub in Betracht gezogen, der als Aerosol in großen Mengen in der Atmosphäre vorhanden ist. Tatsächlich fanden Modellrechnungen, die auf geschätzten Reaktionsraten beruhten, einen wichtigen Einfluß des mineralischen Aerosols. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, diese Reaktionsraten und Reaktionsmechanismen der heterogenen Reaktionen von Stickoxiden mit mineralischen Aerosolpartikeln durch Laboruntersuchungen zu bestimmen, um so zum Verständnis der Stickoxidbilanz auf globaler Ebene beizutragen.

1.1 Mineralisches Aerosol in der Atmosphäre

Mineralisches Aerosol stellt neben Seesalzaerosol den größten Anteil an der globalen Aerosolmenge dar (siehe Tabelle 1.1). Es besteht aus durch Wind aufgewirbelten Bodenpartikeln. Die Hauptquellgebiete befinden sich in den trockenen Regionen unseres Planeten, im wesentlichen den großen Wüsten. Dabei reicht allerdings die Kenntnis der Größe der ariden Region zum Abschätzen der jährlichen Staubproduktion nicht aus. So zeigen Satellitenbilder beispielsweise keine nennenswerte Staubproduktion über Australien, obwohl sich im Zentrum des Kontinents ausgedehnte Wüsten befinden (*Tegen und Fung*, 1995). Man geht davon aus, daß

die zur Aerosolproduktion nötigen feinen Bodenpartikel bereits ausgeblasen wurden. Neue feine Partikel kommen z.B. in periodisch trockenfallenden Flußbetten (Wadis in der Sahara) sowie durch menschliche Aktivitäten (Ackerbau) an die Oberfläche. Schätzungen gehen davon aus, daß wenigstens 50% der Aerosolbildung auf anthropogen gestörte Oberflächen zurückzuführen ist (*Tegen und Fung*, 1995). Die jährliche Quellstärke wird auf 2000 bis 5000 Tg geschätzt (*D’Almeida*, 1987; *Schütz*, 1987; *Tegen und Fung*, 1994; *Jonas und Rohde*, 1995). Eine weitere Zunahme der Quellstärke wird durch die fortschreitende Ausbreitung der Wüstengebiete verursacht.

Die Produktion mineralischen Aerosols ist dabei nicht an besondere meteorologische Bedingungen wie etwa einen Sandsturm gebunden. In einem solchen Fall kann es aber zu einer so sehr erhöhten Staub-Konzentration in der Atmosphäre kommen, daß die Auswirkungen in Zentraleuropa mitunter mit bloßem Auge sichtbar sind. Berichte über erhöhte Niederschläge von Sahara-Staub gibt es bereits aus dem Mittelalter (*Schütz*, 1987). Das Auftreten mineralischen Aerosols ist somit nicht auf die Quellgebiete begrenzt. Obwohl mineralische Staubpartikel verglichen mit Partikeln anderer Aerosole groß sind (Abbildung 1.1), hat die feinere Größenfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) (*Gomes und Gillette*, 1993) das Potential, über bis zu 5000 km transportiert zu werden (*Savoie et al.*, 1989; *Jonas und Rohde*, 1995). In einer Studie über dem Nordpazifik konnten *Betzer et al.* (1988) größere Partikel ($> 75 \mu\text{m}$) sogar mehr als 10000 km entfernt von den Quellgebieten in Asien nachweisen.

Abgesehen von starken lokalen Quellen, wie Vulkanen oder Bergbau, ist die elementare Zusammensetzung des mineralischen Staubs weltweit relativ konstant (*Fergusson*, 1992). Ein Beispiel für die elementare Zusammensetzung von Mineralstaub nach Transport über große Strecken findet sich in den Untersuchungen, die *Prospero und Bonatti* (1969) am Äquator im Ost-Pazifik gemacht haben (Hauptbestandteile: SiO_2 45%; $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$; siehe auch Abbildung 2.6).

Mineralisches Aerosol hat vielfältige Wirkungen auf die Atmosphäre und das Ökosystem. Eine der wichtigsten ist zweifellos der Einfluß auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre (*Tegen et al.*, 1996). Dabei gibt es sowohl eine direkte Wirkung durch die Partikel selbst als auch eine indirekte, da sie die Konzentration von Kondensationskeimen (cloud condensation nuclei (CCN)) beeinflussen. Wei-

Tabelle 1.1: Geschätzte globale Aerosol-Quellstärken

Aerosol	Quellstärke /Tg pro Jahr
Mineralisches Aerosol	2000 – 5000
Seesalzaerosol	1000 – 2000
Sekundäres Aerosol	145 – 555
Summe aller anthropogenen Aerosole	240 – 550

nach (*Georgii und Warneck*, 1999)

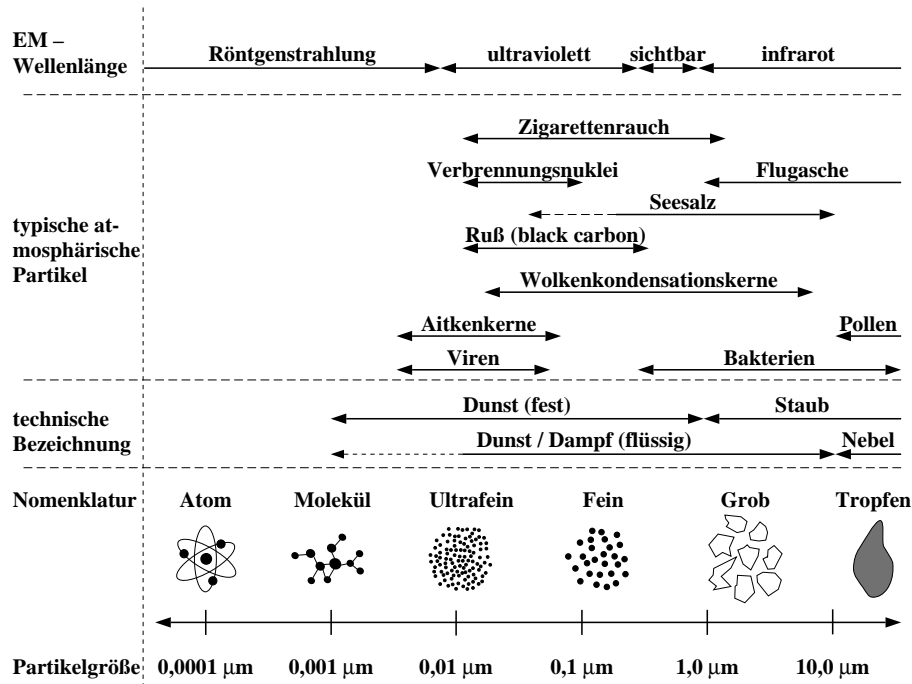


Abb. 1.1: Größenbereiche troposphärischer Aerosolpartikel (nach Seinfeld (1986); Finlayson-Pitts und Pitts (1986)).

terhin liefert mineralisches Aerosol in den Niederschlagsgebieten möglicherweise einen wichtigen Beitrag zur Pflanzenernährung durch trockene Deposition (*Talbot et al.*, 1986) sowie durch nasse Deposition im Regen der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) (*Schütz*, 1987). Die Wirkung auf den menschlichen Organismus ist vergleichsweise gering. Sie beruht bei hohen Konzentrationen, wie sie im Bergbau vorkommen, direkt auf dem Eintrag von zu vielen Partikeln in die Lunge („Staublunge“) (*Pooley*, 1977) oder auf der Aufnahme von Schwermetallen aus den Partikeln (*Fergusson*, 1992).

In bezug auf die chemische Reaktivität wurde mineralisches Aerosol lange Zeit als unreaktive, hydrophobe Oberfläche betrachtet. Der mögliche Einfluß als Oberfläche für heterogene Reaktionen wurde erst in den letzten Jahren in Betracht gezogen (*Mamane und Gottlieb*, 1992; *Zhang et al.*, 1994; *Bergametti und Dulac*, 1998). Das ist insofern verwunderlich, als es ältere Berichte über die Fähigkeit von Mineralstaub gibt, den Effekt des „Sauren Regens“ zu dämpfen oder sogar zu neutralisieren. So finden sich frühe Hinweise auf Reaktion von HNO_3 mit Calcit im Aerosol bei *Savoie und Prospero* (1982). Die puffernde Wirkung auf den sauren Regen in Indien wurde von *Khemani et al.* (1987) beschrieben. *Losno et al.* (1991) machten analoge Beobachtungen über dem Mittelmeer. Ebenso folgerten auch *Schwikowski et al.* (1995), daß die sporadischen in Zentraleuropa auftretenden Ereignisse, bei denen größere Staubmengen eingetragen werden, das Potential haben, die anthropogenen sauren Emissionen zu neutralisieren.

1.2 Stickoxidverbindungen

Es gibt eine große Anzahl atmosphärisch relevanter organischer und anorganischer Stickstoff-Verbindungen. Dieser Abschnitt soll einen kurzen Einblick geben in die Bedeutung der drei für die vorliegende Arbeit ausgewählten Verbindungen NO_2 , HNO_3 und N_2O_5 . Die Hauptquelle für NO_x (Summe aus NO_2 und NO) ist die Verbrennung fossiler Stoffe. Weitere Quellen sind die Verbrennung von Biomasse, die Freisetzung durch biologische Prozesse im Boden sowie die Entstehung durch Gewitter (siehe Tabelle 1.2).

Die Bedeutung von NO_2 ergibt sich aus der Tatsache, daß mit der NO_2 -Photolyse der nahezu einzige Reaktionsweg beginnt, der zur Bildung von troposphärischem Ozon führt (Wayne, 1985; Finlayson-Pitts und Pitts, 1986).



Das bei der Photolyse gebildete Sauerstoffradikal reagiert mit Luftsauerstoff zu Ozon, wobei ein dritter Stoßpartner M die überschüssige Energie aufnimmt:



Das entstandene NO kann dann mit oxidativen Spezies wie HO_2 und RO_2 wieder zu NO_2 reagieren, wodurch den Stickoxiden bei der Ozon-Bildung eine katalytische Funktion zukommt. Die NO_x -Konzentration steuert somit, zusammen mit anderen Faktoren, die OH - und O_3 -Konzentration in der Atmosphäre (Ehhalt, 1999). Es gibt aber auch eine Reihe von Verlustprozessen für NO_2 . So stellt die Reaktion mit dem OH -Radikal eine wichtige Quelle für HNO_3 in der Troposphäre dar:



Bei hohen NO_x - und Ozon-Konzentrationen wird auch die Reaktion mit Ozon relevant, sie verläuft hauptsächlich unter Bildung des Nitrat-Radikals:



Das NO_3 -Radikal hat Bedeutung als oxidative Spezies z.B. für die Reaktion mit organischen Verbindungen. Zudem gibt es eine schnelle Gleichgewichtsreaktion mit NO_2 zu N_2O_5 :



Diese Reaktion kann im Gegensatz zu Reaktion 1.3, die für die Produktion des OH -Radikals Licht voraussetzt, auch während der Nacht ablaufen und stellt so eine nächtliche Quelle für HNO_3 dar, da das gebildete N_2O_5 als Anhydrid der Salpetersäure hydrolysiert werden kann (Wahner *et al.*, 1998). Die homogene Hydrolyse ist allerdings sehr langsam; es gibt jedoch weitere Reaktionswege mit Stickoxiden und organischen Verbindungen, die ebenfalls zur Bildung von HNO_3 führen.

Salpetersäure hat eine relativ hohe atmosphärische Lebenszeit, weil sowohl die Photolyse als auch die Reaktion mit dem OH -Radikal langsam ist. HNO_3 wird aber durch Deposition und durch seine gute Löslichkeit in Wassertropfen aus der Gasphase entfernt und stellt damit zusammen mit N_2O_5 die entscheidende Senke für atmosphärische Stickstoff-Verbindungen dar.

Tabelle 1.2: Geschätzte globale NO_x -Quellstärken (nach Seinfeld und Pandis (1998))

Quelle	Masse N /Tg pro Jahr	Quellgebiet
Verbrennung fossiler Kraftstoffe	24	Erdoberfläche
Freisetzung aus dem Erdreich	12	Kontinentale Oberfläche
Verbrennung von Biomasse	8	Tropische Erdoberfläche
Blitze	5	Freie Troposphäre
Oxidation von NH_3	3	Troposphäre
Flugverkehr	0,5	6–12 km
Transport aus der Stratosphäre	0,1	Freie Troposphäre

1.3 Wechselwirkung zwischen mineralischem Aerosol und Stickoxiden

Es gibt aus Feldmessungen und Laboruntersuchungen zahlreiche Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen Mineralstaub und Stickoxidverbindungen. So wurde bei Bestimmung des Gesamtnitratgehalts (Summe aus Nitrat auf Partikeln und HNO_3 in der Gasphase) über dem Pazifischen Ozean eine Korrelation mit der Konzentration an mineralischem Aerosol gefunden. Aus dieser Korrelation ließ sich unter Berücksichtigung der meteorologischen Situation schließen, daß der Eintrag von Mineralstaub aus Asien die Hauptquelle für Nitrat im Nordpazifik darstellt. Das Verhältnis von Nitrat in der Gasphase zu solchem auf Aerosol war dabei unbekannt, da sich Gasphasen- HNO_3 praktisch vollständig auf mit Seesalzaerosol belegten Filtern abscheidet; es wurde auf $<0,1$ bis $0,3$ geschätzt (*Prospero und Savoie*, 1989). Weiterhin gibt es Befunde aus Feldmessungen über eine Korrelation zwischen dem Nitratgehalt und dem mineralischen Anteil des Aerosols (*Fujita und Takahashi*, 1994; *Wolff*, 1984). Bei Messungen über dem Indischen Ozean fanden *Savoie et al.* (1987) einen Zusammenhang zwischen der Konzentration an kontinentalem Mineralstaub und der Nitrat-Konzentration in der Luft. Bei einer gleichartigen Messung auf der Insel Barbados fanden sie eine ebensolche Korrelation zwischen den Nitrat- und Sahara-Staub-Konzentration (*Savoie et al.*, 1989). Durch diese Messungen belegten sie zudem, daß dieses Nitrat während des Transports — je nach meteorologischen Bedingungen aus Afrika oder über Europa — angelagert worden war und nicht bereits im Boden des Quellgebietes zu finden war. Ein proportionaler Zusammenhang ist aber nicht nur zwischen der Nitrat-Konzentration und mineralischem Aerosol sondern auch zwischen den entsprechenden Größenverteilungen beobachtet worden (*Horai et al.*, 1993). Weitere Indizien dafür, daß Staub eine wichtige Rolle bei der Bildung von Nitrat sowie Sulfat spielt, wurden von *Carmichael et al.* (1996) bei Untersuchungen in Korea gefunden. Nicht zuletzt kamen auch *Tabazadeh et al.* (1998) aufgrund der Auswertung von Messungen der HNO_3 -Konzentration über dem West-Pazifik zu dem Schluß, daß mineralisches Aerosol, zusammen mit Aerosol aus der Verbrennung

von Biomasse, eine wichtige globale Senke für HNO_3 darstellt.

Bei Laboruntersuchungen zeigten *Mamane und Gottlieb* (1989) elektronenmikroskopisch, daß sich durch Reaktion mit NO_2 auf Mineralstaub Nitrat-Kristalle bildeten. Sie erreichten die Sättigung der Oberfläche bei einer Belegung von 3-4 mg Nitrat pro Gramm Mineralstaub.

Die möglichen Auswirkungen der heterogenen Reaktionen von Mineralstaub und Stickoxiden sowie gasförmiger Schwefelverbindungen wurden auf globaler Ebene zuerst von *Zhang et al.* (1996) untersucht. Sie kamen zu dem Schluß, daß diese Reaktionen zu einer Abnahme der Ozonkonzentration von bis zu 50% führen können. Im Anschluß daran kamen *Dentener et al.* (1996) in einer globalen 3D-Modellstudie unter anderem zu dem Ergebnis, daß in großen Teilen der Erde mehr als 40% des gesamten in der Atmosphäre vorhandenen Nitrats mit mineralischen Aerosolen assoziiert sind.

1.4 Problemstellung und Lösungsansatz

Der Nutzen der globalen Modellrechnungen über den Einfluß der heterogenen Reaktionen an mineralischen Oberflächen auf die Bilanz der Stickoxide wird durch die großen Unsicherheiten über die heterogenen Reaktionsraten eingeschränkt (*Dentener et al.*, 1996). Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der Reaktivität von mineralischem Aerosol in der Atmosphäre bezüglich Stickoxiden. Zudem sollten Erkenntnisse über die Reaktionsmechanismen gewonnen werden. Als Ansatz zur Beantwortung dieser Fragen wurden Untersuchungen an vier Modellsubstanzen durchgeführt, die im folgenden näher beschrieben werden. Die verwendeten experimentellen Methoden waren im wesentlichen die DRIFT-Spektroskopie und die Knudsenzell-Technik.

1.4.1 Modellsubstanzen

Bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten von mineralischem Aerosol ergibt sich das Problem, daß die genaue chemische und mineralogische Zusammensetzung der Partikel maßgeblich von der Bodenzusammensetzung im Quellgebiet abhängt (siehe Abbildung 2.6). Es ist demnach unmöglich, eine einzelne Bodenprobe oder eine direkt aus der Atmosphäre gezogene Filterprobe zu finden, die als Modellsubstanz für das gesamte globale Aerosol gleichermaßen geeignet ist. Ein Ziel dieser Arbeit war, Modellsubstanzen unterschiedlicher Herkunft (siehe Abbildung 1.2) zu vermessen, um eine Aussage über den Einfluß ihres Ursprungsortes auf die Reaktivität machen zu können.

Die ersten Experimente wurden nicht an einer Substanz natürlichen Ursprungs, sondern an einer chemisch reinen Verbindung durchgeführt, um die experimentelle Methodik zu erarbeiten und die Interpretation der Spektren zu erleichtern. Die Wahl fiel dabei auf γ -Aluminiumoxid. Aluminium macht in Form von Alumosilikaten etwa 8% der Masse natürlichen Mineralstaubs aus (*Gomes und Gillette*, 1993) und ist damit neben Silizium einer der Hauptbestandteile. Aluminiumoxid hat eine definierte chemische Zusammensetzung, und seine Oberflächeneigenschaften sind

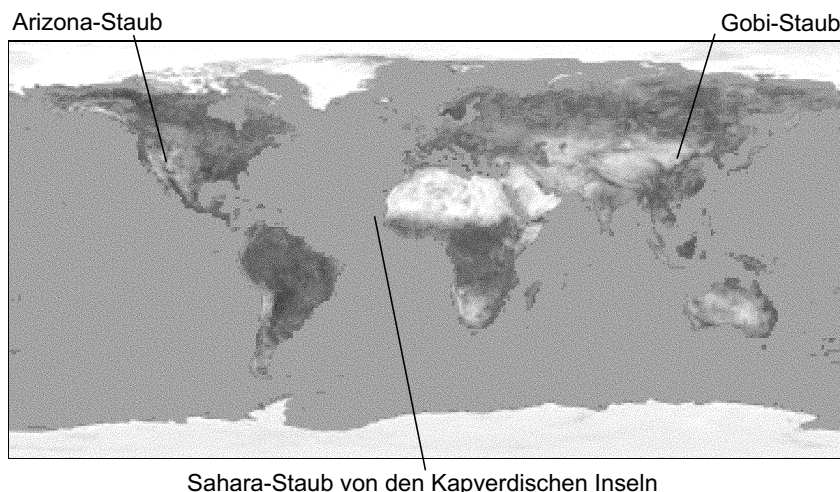


Abb. 1.2: Ursprungsgebiete der als Modellsubstanzen verwendeten Bodenproben

bereits intensiv, insbesondere wegen der Verwendung als Trägersubstanz für Katalysatoren, infrarot-spektroskopisch (*Tsyganenko und Mardilovich, 1996; Knötzing und Ratasamy, 1978*) und mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen (*Wittbrodt et al., 1998*) untersucht worden. Aluminiumoxid hat zusätzliche atmosphärische Relevanz, weil es als Verbrennungsprodukt von Feststoffraketenantrieben emittiert wird. Mögliche heterogene Reaktionen mit Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen wurden diskutiert (*Dai et al., 1997*).

Die Sahara stellt die größte zusammenhängende Wüstenfläche der Welt dar und muß als bedeutendste Quelle für Mineralstaub angesehen werden (*Schütz, 1987*). Der hier verwendete Sahara-Staub wurde als Bodenprobe auf den Kapverdischen Inseln gewonnen. Diese Inselgruppe vor der Westküste Afrikas liegt in einem Seegebiet, das unter permanentem Zustrom von mineralischem Aerosol aus der Sahara liegt (siehe Abbildung 1.3). Eine umfassende Beschreibung des auf den Kapverdischen Inseln zu findenden mineralischen Aerosols geben *Jaenicke und Schütz (1978)*. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Löß-Staub wurde während des Holozäns vor ca. 10000 Jahren abgelagert. Eine mineralogische Beschreibung findet sich bei *Rogon et al. (1996)*. Weitere Eigenschaften sind in Kapitel 2.7 angegeben.

Um den Einfluß der Staubbesehaffenheit abzuschätzen, wurden neben dem Sahara-Staub auch noch Bodenproben aus den Trockengebieten des nordamerikanischen Kontinents und aus der Wüste Gobi in Zentralasien untersucht (siehe Abbildung 1.2), ihre Eigenschaften sind ebenfalls in Kapitel 2.7 genauer beschrieben.

1.4.2 Experimenteller Ansatz

Die Reaktionen wurden im wesentlichen mit zwei experimentellen Methoden untersucht, die sich in ihrer Nachweisempfindlichkeit ergänzten. Die *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (DRIFTS) ist ein infrarot-spektroskopisches Verfahren, das es erlaubt, die Veränderung der Oberfläche von Pulvern *in situ*

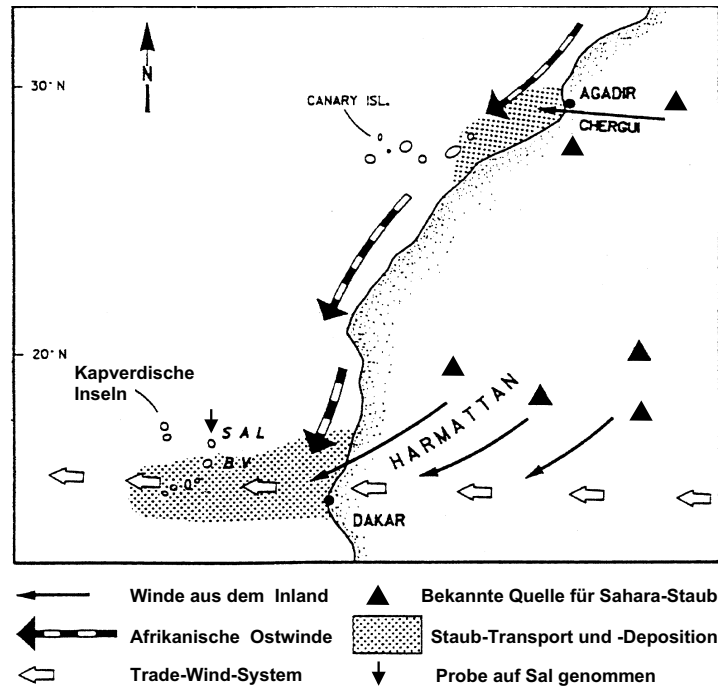


Abb. 1.3: Quellgebiete und Hauptausbreitungsrichtung von Sahara-Staub (Rogon *et al.*, 1996).

zu beobachten. So konnte die Produktbildung und die Bildungsgeschwindigkeit bestimmt werden, indem die gemessene Absorptionsstärke durch ein ionenchromatographisches Verfahren kalibriert wurde. Dieses Verfahren wurde durch Messungen an einer Knudsenzelle ergänzt, die für den Verlust der reaktive Komponenten aus der Gasphase empfindlich sind und es gleichzeitig erlauben, die Entstehung von gasförmigen Produkten zu beobachten.

2 Experimenteller Teil

2.1 DRIFT-Spektroskopie

Die Abkürzung DRIFTS steht für *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, also eine Infrarot-Spektroskopie, die auf Auswertung diffus reflektierter Strahlung beruht. Bei diesem Verfahren wird eine spezielle Optik verwendet, die den IR-Strahl auf die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz fokussiert. In der Regel handelt es sich dabei um ein Pulver, weil das Verfahren für die Untersuchung von Pulver und porösen dünnen Schichten besonders gut geeignet ist. Der IR-Strahl dringt dabei über mehrere Reflexionen an der Oberfläche der einzelnen Partikel in die Probe ein und wird nach weiteren Reflexionen als diffus gestreute Strahlung wieder freigesetzt. Diese Strahlung trägt die spektrale Information der untersuchten Substanz und wird über ein Spiegel-System zum Detektor geführt. Die Optik verhindert dabei, daß spekular-reflektierte Strahlung* detektiert wird, da diese keine spektrale Information trägt, und zu Störungen („Reststrahlenbanden“) führen kann.

Das Verfahren bietet gegenüber der klassischen Präparation von pulverförmigen Proben in Kaliumbromid-Preßlingen mehrere Vorteile. So entfällt jeglicher Einfluß der KBr-Matrix, wie etwa möglicher Wassergehalt oder eine Veränderung der Oberflächenstruktur durch den Preßvorgang. Zudem bleibt die Probenoberfläche frei zugänglich, sodaß die Reaktion mit gasförmigen Substanzen *in situ* beobachtet werden kann. Da die Probe zudem geheizt oder gekühlt werden kann, können auch Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge beobachtet werden. Je nach Reflektivität und Korngröße der Probe kann die DRIFT-Spektroskopie durch die mehrfache Reflexion auch Vorteile hinsichtlich der Empfindlichkeit und Bandenbreite haben.

2.1.1 Historische Entwicklung

Die Methode, diffus reflektierte Strahlung für spektroskopische Zwecke auszunutzen, wurde zuerst in der UV/Vis-Spektroskopie angewandt. Zu diesem Zeitpunkt boten die in der UV/Vis-Spektroskopie eingesetzten Photomultiplier eine deutlich höhere Empfindlichkeit als die gängigen infrarot-spektroskopischen Detektoren. Erst die Einführung der Fourier Transform-Methode mit dem daraus resultierenden Gewinn an Empfindlichkeit und dem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis ermöglichte es, die Technik der diffusen Reflexion auch auf IR-Messungen anzuwenden. Die ersten Anwendungen wurden Ende der 70er Jahre durch *Fuller und*

*Strahlung, die wie an einem Spiegel an der Oberfläche der Probe gemäß Einfallswinkel = Ausfallswinkel reflektiert wird.

Griffiths (1978) veröffentlicht. Der nächste Entwicklungsschritt war die Einbindung eines heizbaren Probensträgers in ein Strömungssystem durch *Smyrl et al.* (1983). Sie waren damit in der Lage, sowohl den Gasstrom durch die Zelle als auch die Temperatur (bis auf 673 K) zu steuern und die Änderungen im Spektrum *in situ* zu verfolgen. Die DRIFT-Spektroskopie war von Anfang an für Pulveruntersuchungen entwickelt worden und gewann nun noch mehr Einsatzmöglichkeiten zur Charakterisierung von Oberflächen, was insbesondere zur Untersuchung der Reaktionen an Katalysatoren genutzt wurde. Die erste Anwendung auf die Untersuchung heterogener Reaktionen in der Atmosphäre mit Hilfe eines angeschlossenen Strömungssystems wurde von *Vogt und Finlayson-Pitts* (1994) durchgeführt. Ein ausführlicher Übersichtartikel über den aktuellen Stand der Geräte für die DRIFT-Spektroskopie wurde von *Crăciun et al.* (1996) veröffentlicht. Ein weiterer Übersichtsartikel über sämtliche fortschrittliche IR-Techniken wurde von *Piccolo* (1994) abgefasst.

2.1.2 Meßprinzip

Die DRIFT-Spektroskopie beruht auf dem Eindringen des IR-Strahls in das Probenpulver, um die spektroskopische Information zu erhalten. Die Eindringtiefe ist dabei ein wichtiger Parameter, der sowohl vom Absorptionsverhalten der Probe als auch von ihrem Streuungs-Koeffizienten abhängt. Bei nicht-absorbierenden Materialien kann die Eindringtiefe dabei bis zu 1 mm betragen (*Fraser und Griffiths*, 1990) wohingegen bei stark absorbierenden Substanzen lediglich 1-2 Partikeldurchmesser Eindringtiefe berechnet wurden (*Olinger und Griffiths*, 1988). Es ist wichtig, daß die Schichtdicke der zu untersuchenden Substanz größer als die Eindringtiefe ist, was bei allen für diese Arbeit durchgeführten Experimenten gewährleistet war.

DRIFT-Spektren unterscheiden sich in der Regel von Transmissions-Spektren in bezug auf die Bandenbreite und die relativen Bandenintensitäten. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu erreichen, erfolgt die Auftragung der Absorptionsintensität der DRIFT-Spektren häufig mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion f_{KM} , die wie folgt berechnet wird:

$$f_{\text{KM}} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)^2 \left(\frac{2 I}{I_0}\right)^{-1} \quad (2.1)$$

Dabei ist I der die Probe verlassende Lichtstrom und I_0 der entsprechende Lichtstrom der Vergleichssubstanz (also etwa Kaliumbromid oder das unreaktierte Pulver). Die Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie ist insbesondere dann angebracht, wenn die zu untersuchende Substanz durch Mischung mit einer nicht absorbierenden Matrix „verdünnt“ vermessen werden soll (*Krivácsy und Hlavay*, 1995; *Brimmer und Griffiths*, 1986; *Olinger und Griffiths*, 1988). Dieses Verfahren, bei dem die Probensubstanz mit Kaliumbromid oder Diamantpulver vermischt wird, ist immer dann nötig, wenn die Probe selbst zu stark absorbiert und somit nicht genug Strahlung reflektiert wird. Alle in dieser Arbeit eingesetzten Modellsubstanzen konnten jedoch in reiner Form vermessen werden. Zudem haben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente ergeben, daß die alternative

Auftragung gegen die „diffuse Absorption“ f_{Abs} (*Smyrl et al.*, 1983) sich für die quantitative Auswertung besser eignet (siehe Kapitel 4.1.4). Diese wird definiert als:

$$f_{\text{Abs}} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

Die Methode liefert bessere Resultate bei Spektrensubtraktionen (*Aochi et al.*, 1992) und erhöht die relative Intensität schwacher Banden (*Malengreau et al.*, 1994).

2.1.3 Details der verwendeten Methode

In die Probenkammer des FTIR-Spektrometers (siehe unten) wurde für die DRIFTS-Messungen eine Optik der Firma Harrick Scientific Corp. eingesetzt, die mit einer sogenannten „Praying Mantis“- („Gottesanbeterin“)-Spiegelanordnung arbeitete (Modell DRA-2CO, siehe Abbildung 2.1). Im Fokus der Optik befand sich die Vakuumkammer (Modell HVC-DR3, Harrick Scientific Corp.), in die die Probe eingebracht wurde (Abbildung 2.2). Die Kuppel, die den Probenraum abdichtet, hat drei Fenster: Zwei infrarottransparente Zink-Selenid-Fenster und ein einfaches Glasfenster zur optischen Kontrolle der Probe. Die verwendeten Zink-Selenid-Fenster haben gegenüber den ebenfalls gebräuchlichen Kaliumbromid-Fenstern den Vorteil, daß es keine Nitratbildung auf den Fenstern durch die Stickoxide in der Zelle geben kann. Der Probenhalter selbst konnte auf bis zu 900 K geheizt werden, wobei die Temperatur über ein direkt unterhalb angebrachtes Thermoelement kontrolliert wurde. Die O-Ringe der Dichtung wurden dabei durch eine Wasserkühlung geschützt. Die Zelle hatte drei Zugänge zum Anschluß an ein Strömungssystem, von denen der rechte als Eingang genutzt wurde, der mittlere als Ausgang, wenn durch den Probenhalter hindurchgepumpt wurde, und der linke als Ausgang für Experimente, bei denen der Gasfluß nur über die Probe geleitet wurde.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55 FTIR-Spektrometer aufgenommen, das mit einem MCT-Detektor ausgerüstet war. Die Schwingungsspektren wurden in einem Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Es wurde über jeweils 100 Einzelspektren gemittelt, was zu einer Zeitauflösung von einer Minute führte. Um die zeitliche Auflösung bei Experimenten mit hoher NO_2 - oder HNO_3 -Konzentration zu verbessern, wurde in diesen Fällen während der Anfangsphase der Reaktion nur über 50 Einzelspektren gemittelt. Das FTIR-Spektrometer führt keine direkten Differenzmessungen gegen einen Standard durch, wie es ein klassisches Zwei-Strahl-Spektrometer ermöglicht; stattdessen werden nur Ein-Kanal-Spektren aufgenommen. Die Berechnung der Absorption erfolgt dann numerisch gegen ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum. Bei allen Experimenten mit reaktiven Gasen wurde das Spektrum der unreaktierten Substanz unmittelbar vor der Reaktion als Hintergrundspektrum aufgenommen.

Der Probenraum des FTIR-Spektrometers sowie der innere Spektrometerraum wurden mittels eines Massenflußreglers fortwährend mit einem konstanten Stickstofffluß gespült, um die Konzentration von Wasserdampf und CO_2 im Strahlengang möglichst gering und konstant zu halten. Dennoch konnten während der Ex-

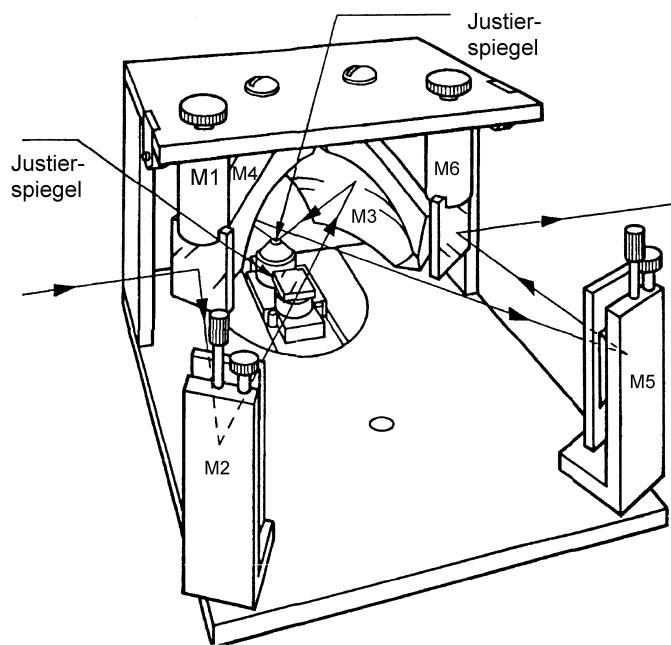


Abb. 2.1: Einsatz für die Probenkammer des FTIR-Spektrometers für DRIFT-Spektroskopie. Die Skizze zeigt die Anordnung der Spiegel und den Strahlengang. Anstelle der eigentlichen Zelle mit dem Probenhalter und den Anschlüssen für das Strömungssystem (siehe Abbildung 2.3) ist ein Spiegelträger installiert, der zur Justage genutzt wird.

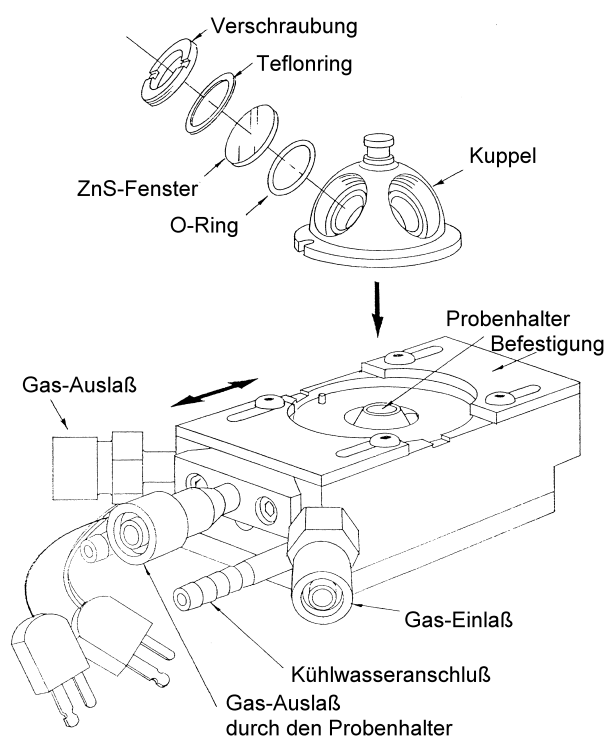


Abb. 2.2: Vakuumzelle zum Einsatz in die DRIFTS-Optik. Gezeigt sind außerdem die Anschlüsse an das Strömungssystem sowie für die Kühlwasserzufuhr und (unbeschriftet) die Anschlüsse für die Heizung und das Thermoelement.

perimente geringfügige Schwankungen in der Konzentration dieser Gase durch das Auftreten entsprechender Absorptionsbanden beobachtet werden. Diese Störungen wurden durch Subtraktion von Referenzspektren ausgeglichen.

2.2 Probenvorbereitung

In diesem Abschnitt werden die Verfahren beschrieben, die angewendet wurden, um das zu untersuchende Pulver für die Untersuchung in der DRIFTS-Zelle vorzubereiten. Dabei waren für die Experimente mit dem langsam reagierenden NO_2 und die später untersuchten schnellen Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 leicht unterschiedliche Vorgehensweisen nötig.

2.2.1 Langsame Reaktionen

Für die Untersuchungen der Reaktionen von NO_2 wurden etwa 100 mg des zu untersuchenden Pulvers in den Probenhalter der DRIFTS-Zelle eingefüllt, wobei ein entsprechend den Vorgaben von *TeVrucht und Griffiths* (1989) gestaltetes Werkzeug benutzt wurde, um eine reproduzierbare Füllhöhe und -dichte zu erreichen (*Vogt et al.*, 1996). Das Pulver lag dabei auf einem feinen Edelmetallnetz. Der Trägergasstrom von 1 sccm[†] Helium wurde durch die Probe gepumpt (Abbildung 2.3), dabei ergab sich ein Zelldruck von ca. 4 hPa (vergleiche Tabelle 2.1). Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die gesamte Probenoberfläche gleichermaßen dem reaktiven Gas ausgesetzt ist (siehe auch Kapitel 4.1.4).

2.2.2 Schnelle Reaktionen

Bei den ersten Versuchen mit HNO_3 oder N_2O_5 als reaktivem Gas stellte sich heraus, daß die Reaktionen an den Stauboberflächen so schnell waren, daß sämtliches Gas beim Durchleiten durch die Probensubstanz aufgenommen wurde. Die Reaktionsrate war somit nicht mehr durch die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern durch die zur Verfügung stehende Menge an reaktivem Gas begrenzt. Eine Erhöhung der Durchflußmenge war aber kaum mehr möglich, da dies einen deutlichen Druckanstieg zur Folge hatte. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb erstmals ein Verfahren entwickelt, daß die quantitative Untersuchung schneller Reaktionen dennoch ermöglicht. Das Experiment wurde dafür dahingehend modifiziert, daß der Gasstrom über die Probe hinweggeleitet wurde (Abbildung 2.4). Die zu untersuchende Substanz wurde dabei auf ein dünnes Glasplättchen (Deckplättchen) von 9 mm Kantenlänge, entsprechend 0,81 cm² Oberfläche, gegeben und in einem Tropfen Wasser suspensiert. Gleichzeitig wurde mit jeder Probe noch ein zweites Glasplättchen in gleicher Weise beschichtet. Diese Blindprobe wurde für Vergleichsmessungen bei der späteren Bestimmung des Nitratgehalts der reagierten Probe herangezogen. Nach Verdunsten des Wassers ergab sich eine gleichmäßige und mäßig anhaftende Staubschicht. Mit dieser Änderung konnte bei einem

[†]Pro Minute fließt die Gasmenge, die unter Normalbedingungen ein Volumen von 1 cm³ einnimmt, siehe auch Anhang 8.1, Seite 67.

unveränderten Zelldruck von ca. 4 hPa mit einem Trägergasfluß von 50 sccm gearbeitet werden (Tabelle 2.1). Der Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß nun nicht mehr die gesamte Oberfläche der Probe gleichmäßig vom Gas durchströmt wird, was eine differenziertere Betrachtung der reaktiven Oberfläche nötig macht (siehe Kapitel 3.1).

2.3 Strömungssystem

Im Strömungssystem wurde je nach Reaktion mit einem Helium-Trägergasstrom von 1 oder 50 sccm gearbeitet, der über einen Massenflußregler (Firma MKS) eingeregelt wurde. Diesem Trägergas wurden die reaktiven Gase aus einem kalibrierten Vorratsvolumen über ein Nadelventil zugegeben. In diesem Volumen befanden sich allerdings nicht die reinen Gase, sondern 0,5–2 prozentige Mischungen in Helium, um eine höhere absolute Leckrate zu erhalten, die sich besser zur Konzentrationsberechnung messen ließ. Die Mischungen wurden wenigstens eine Stunde vor Beginn des Experiments bereitet, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Der Druckverlust im kalibrierten Vorratsvolumen ($675,5 \text{ cm}^3$) wurde zur Bestimmung der Konzentration des reaktiven Gases im Strömungssystem genutzt (siehe Anhang 8.1). Nachdem die Konzentration zu Beginn eines Experiments eingeregelt und bestimmt worden war, wurde das Ventil zu einem größeren Reservoir (6 l) geöffnet, sodaß der Druckverlust während der Reaktion vernachlässigbar klein war und eine konstante Leckrate erreicht wurde.

Der Trägergasstrom und der zur Konzentrationsberechnung nach dem idealen Gasgesetz nötige niedrige Zelldruck von ca. 4 hPa wurde durch eine nachgeschaltete Drehschieberpumpe (Firma Varian, Kapazität 10 l h^{-1}) aufrechterhalten. Eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle schützte die Pumpe vor den reaktiven Gasen und das Strömungssystem vor Verunreinigung durch das Pumpenöl.

Tabelle 2.1: Experimentelle Bedingungen für langsame und schnelle Reaktionen

Reaktion	Gasfluß	Abb.	Staubmasse /mg	Fluß /sccm [†]	Druck /hPa	max. γ^*	Reaktand
langsam	durch	2.3	100	1	3,9–4,2	10^{-4}	NO_2
schnell	drüber	2.4	20	50	3,9–4,1	10^{-1}	HNO_3 , N_2O_5

*Maximal noch meßbarer Aufnahmekoeffizient, siehe Abschnitt 4.1.4. [†]standard cubic centimeter per minute, vergleiche Abschnitt 8.1

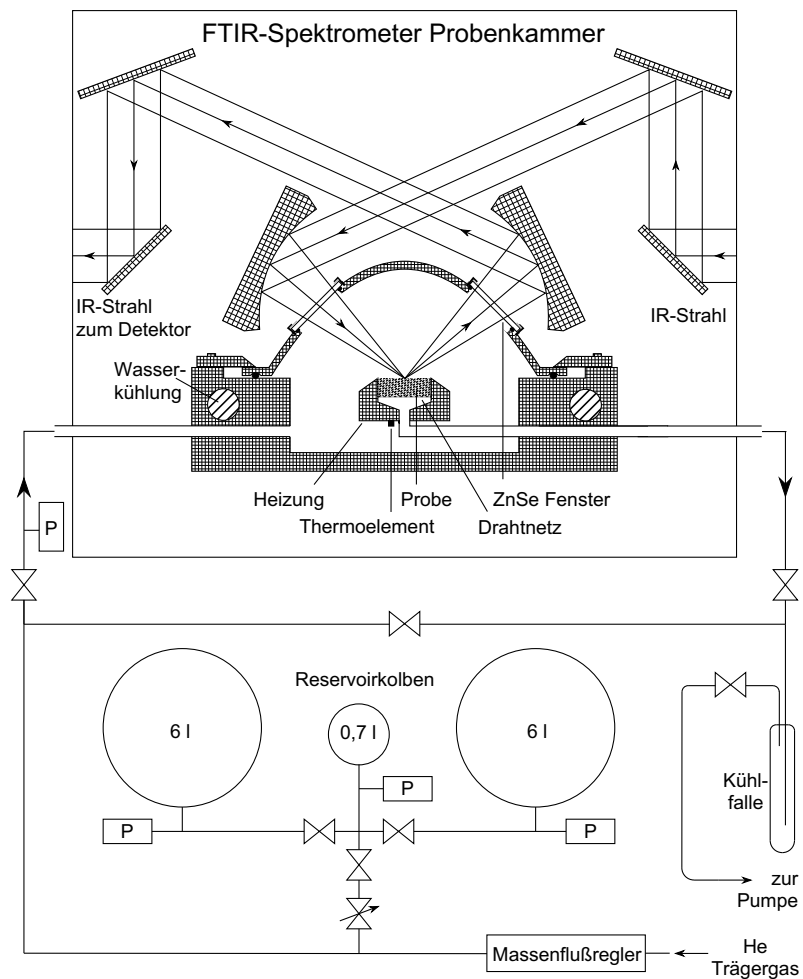


Abb. 2.3: DRIFTS-Zelle mit dem Strömungssystem. Zur Untersuchung von langsamen Reaktionen, wie der von NO_2 mit Al_2O_3 , wird der Trägergasstrom durch den Staub geleitet, der dabei im Probenhalter auf einem Stahlnetz liegt.

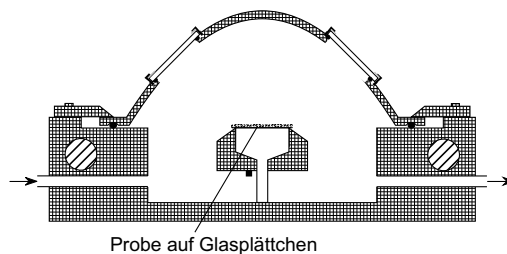


Abb. 2.4: Proben-Präsentation für schnelle Reaktionen, wie die mit HNO_3 oder N_2O_5 . Der Trägergasstrom streicht dabei über die zu untersuchende Substanz, die sich auf einem Glasplättchen befindet.

2.4 Knudsenzelle

Bei der Knudsenzelle handelt es sich um einen Strömungsreaktor, der bei so niedrigen Drücken arbeitet, daß molekulare Flußbedingungen erreicht werden. Das bedeutet, daß Gas/Gas-Stöße weitgehend vermieden werden und die Gas/Wand-Stöße vorherrschen. Dadurch entfallen Diffusionsbegrenzungen und die Aufenthaltszeiten und Stoßzahlen mit der Oberfläche lassen sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnen. Obwohl Knudsenzellen ursprünglich zum Studium unimolekularer Reaktionen entwickelt wurden, eignen sie sich hervorragend zur Untersuchung heterogener Reaktionen.

Dazu wird der Reaktor unter stationären Bedingungen betrieben, in dem das reaktive Gas aus einem Vorratsgefäß durch eine Kapillare in die Zelle einströmt, wobei der Druckabfall im Reservoir zu Kalibrationszwecken gemessen wurde. Die zu untersuchende Probe ist durch einen beweglichen Stempel vom Reaktorvolumen isoliert, sodaß der einzige Prozeß, der zu diesem Zeitpunkt zum Verlust von Gas aus der Knudsenzelle führt, das Entweichen (die „Effusion“) durch eine Blende ist, die die Verbindung zum Detektionssystem herstellt. Zur Detektion wurde ein über eine differentielle Pumpstufe angekoppeltes Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers wurde durch die Verwendung eines Choppers hinter der Blende und entsprechender Verwendung der lock-in-Technik im Verstärker erhöht, sodaß ein Detektionslimit von 10^{10} Molekülen cm^{-3} erreicht wurde. Die verwendete Knudsenzelle ist aus Edelstahl gefertigt und hat Teflon-beschichtete Wände, um den Verlust von Gasmolekülen durch Reaktionen bei Stößen mit der Wand zu vermeiden. Wenn der Gasstrom durch die Zelle konstant ist, wird der Stempel hochgezogen und die Probe dem reaktiven Gas ausgesetzt. Die reaktive Aufnahme des Gases durch die Probe ist ein zweiter Verlustprozeß in der Zelle.

Zur Berechnung der Gasphasen-Konzentration wird zunächst die Effusionsgeschwindigkeitskonstante k_{esc} durch die Fläche der Ausgangsblende A_b sowie durch die Stoßfrequenz ω bestimmt:

$$k_{\text{esc}} = \omega A_b \quad (2.3)$$

Die Stoßfrequenz läßt sich entsprechend der kinetischen Gastheorie berechnen nach:

$$\omega = \frac{1}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_G}} \quad (2.4)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und V das Volumen der Zelle ist. M_G ist das Molekulargewicht des Gases. Die Effusionsgeschwindigkeitskonstante wurde routinemäßig vermessen, um Abweichungen vom idealen Gasverhalten zu berücksichtigen. Bei Kenntnis von k_{esc} läßt sich auch die Konzentration in der Zelle bestimmen:

$$[\text{G}] = \frac{N}{V} = \frac{F_{\text{in}}}{k_{\text{esc}} V} \quad (2.5)$$

wobei N für die Gesamtzahl der Gasmoleküle im Reaktor und F_{in} für den Fluß in den Reaktor steht. Das bedeutet, daß die Konzentration in der Zelle sowohl durch

den Fluß als auch über die Größe der Blende eingestellt werden kann. Die verwendete Knudsenzelle hatte vier verschiedene Blendenöffnungen, zwischen denen schnell umgeschaltet werden konnte (siehe Tabelle 2.2).

Der Aufnahmekoeffizient wird durch Vergleich der Flüsse aus der Zelle heraus vor und während der Reaktion bestimmt. Der Fluß vor dem Öffnen des Stempels entspricht, sobald sich ein Gleichgewicht ausgebildet hat, dem Fluß in die Zelle F_{in} und erzeugt damit am Massenspektrometer das Signal S_{in} . Sobald der Stempel geöffnet wird und sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat, liegt am Massenspektrometer das Signal S_{r} an, das dem aktuellen Fluß aus der Zelle heraus F_{r} proportional ist. Dieser Fluß ist das Produkt aus der Anzahl der Moleküle, die die Zelle verlassen, N_{r} , und der Effusionskonstante k_{esc} :

$$F_{\text{r}} = N_{\text{r}} k_{\text{esc}} \quad (2.6)$$

Die Größe N_{r} läßt sich wie folgt ableiten: Unter Gleichgewichtsbedingungen ist die Änderung der Teilchenzahl N in der Zelle pro Zeiteinheit gleich Null. Außerdem ist diese Änderung die Differenz aus dem Fluß in die Zelle, F_{in} , und aus der Summe der beiden Verlustprozesse, F_{out} .

$$\frac{dN}{dt} = F_{\text{in}} - F_{\text{out}} = 0 \quad (2.7)$$

Die Summe der beiden Verlustprozesse — durch die Blende und auf die Probenoberfläche — läßt sich beschreiben als

$$F_{\text{out}} = N_{\text{r}} k_{\text{esc}} + N_{\text{r}} k_{\text{uni}} \quad (2.8)$$

wobei k_{uni} die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Reaktion mit der Probe darstellt. Einsetzen in Gleichung 2.7 liefert den gesuchten Ausdruck für N_{r} .

$$N_{\text{r}} = \frac{F_{\text{in}}}{k_{\text{esc}} + k_{\text{uni}}} \quad (2.9)$$

Ersetzen von N_{r} nach Gleichung 2.6 liefert:

$$\frac{F_{\text{r}}}{k_{\text{esc}}} = \frac{F_{\text{in}}}{k_{\text{esc}} + k_{\text{uni}}} \quad (2.10)$$

Diese Gleichung läßt sich zur Berechnung der Reaktionskonstanten der Probe umformen, wobei die Flüsse F_{in} und F_{r} durch die Massenspektrometersignale S_{in} und S_{r} ersetzt werden können.

$$k_{\text{uni}} = \left(\frac{S_{\text{in}}}{S_{\text{r}}} - 1 \right) k_{\text{esc}} \quad (2.11)$$

Die Geschwindigkeitskonstante kann dann über die Stoßzahl in den Aufnahmekoeffizienten γ umgerechnet werden (zu γ vergleiche Abschnitt 4.1.4):

$$\gamma = \frac{k_{\text{uni}}}{Z} \quad (2.12)$$

Mit der Stoßzahl Z ($Z = \omega A$) geht an dieser Stelle die absolute Probenoberfläche A in die Berechnung von γ ein.

Tabelle 2.2: Technische Daten der Knudsenzelle

Parameter	Symbol	Wert
Volumen	V	1950 cm^3
Gesamtoberfläche	A	1250 cm^2
Reaktive Oberfläche	A_R	$18,9 \text{ cm}^2$
Blendendurchmesser	d	2,2; 4; 8,2; 12 mm
Effusionsgeschwindigkeitskonst. (gemessen) [†]	k_{esc}	$0,06 (T/M_G)^{1/2} (\text{K}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol})^{1/2} \text{s}^{-1}$ (2,2 mm) $0,18 (T/M_G)^{1/2} (\text{K}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol})^{1/2} \text{s}^{-1}$ (4 mm) $0,75 (T/M_G)^{1/2} (\text{K}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol})^{1/2} \text{s}^{-1}$ (8,2 mm) $1,27 (T/M_G)^{1/2} (\text{K}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol})^{1/2} \text{s}^{-1}$ (12 mm)
Stoßfrequenz mit A_R	ω	$35,17 (T/M_G)^{1/2} (\text{K}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol})^{1/2} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
Aufnahmekoeffizient	γ	$((S_{\text{in}}/S_{\text{r}} - 1) \cdot k_{\text{esc}})/Z$
Konzentrationsbereich	$[\text{HNO}_3]$	$10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

[†]Die Effusionssgeschwindigkeitskonstante wurde als Verlustprozess erster Ordnung für jedes untersuchte Gas experimentell bestimmt und gemäß Gleichung 2.3 und 2.11 berechnet.

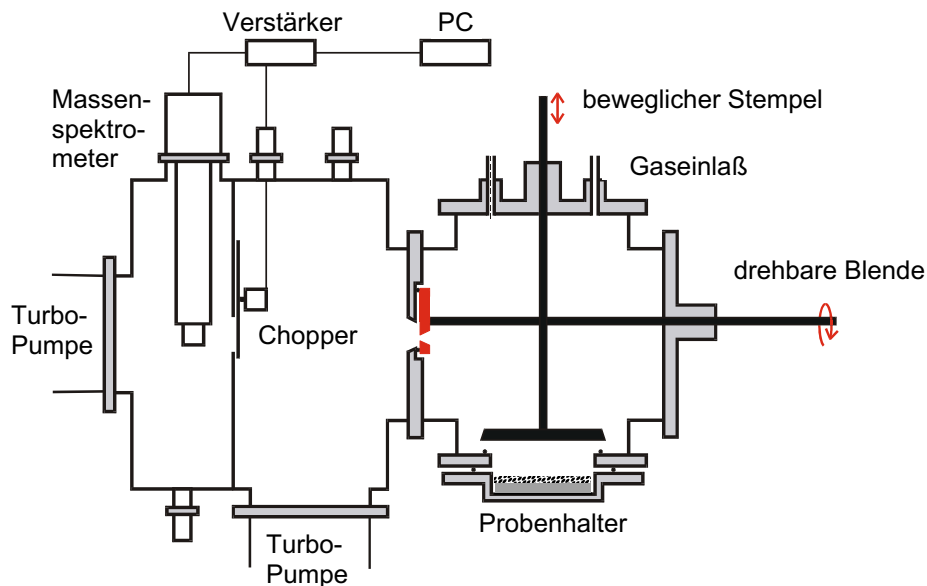


Abb. 2.5: Diese Abbildung zeigt die verwendete Knudsenzelle. Die Probe kann durch einen beweglichen Stempel isoliert werden. Als Nachweissystem dient ein Quadropol-Massenspektrometer, das über eine differentielle Pumpstufe mit der Reaktionskammer verbunden ist.

2.5 BET-Oberflächenbestimmungen

Die spezifische Oberfläche der verwendeten Stäube wurde entsprechend der BET-Isotherme ermittelt (siehe Anhang 8.2). Dazu wurden 800 mg des Pulvers in einer Glasröhre von 4 mm Durchmesser mit einer Öldiffusionspumpe (Varian, 300 Watt, luftgekühlt) 14 Stunden lang bei einer Temperatur von 413 K entgast, wobei ein Restdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ hPa erreicht wurde. Das System wurde durch eine Flüssigstickstoff-Kühlfalle vor Kontamination durch Pumpenöl geschützt. Das „Totvolumen“ über der Probe wurde mit Hilfe von Helium bestimmt, das unter diesen Bedingungen nicht auf der Pulveroberfläche adsorbiert wird. Im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme von Stickstoff im p/p_0 Bereich von 0,1 bis 0,3 wurden 10 Punkte bei 77 K aufgenommen.

2.6 Ionenchromatographie

Die absolute Anzahl der während der Reaktion gebildeten Nitrat- und Nitritionen wurde ionenchromatographisch bestimmt. Dazu wurde das reagierte Pulver (bei Versuchen mit NO_2) beziehungsweise das Glasplättchen mit dem Pulver in einen Kunststoffbecher mit 5 ml bidestilliertem Wasser gegeben. Der Becher wurde verschlossen und für 30 min im Ultraschallbad behandelt, um sämtliches auf der Probe befindliches Nitrat und Nitrit in Lösung zu bringen. Anschließend wurde 1 ml der Lösung mit einer Einweg-Spritze entnommen und durch einen aufgesetzten Spritzenfilter ($45 \mu\text{m}$ Porengröße, Satorius) manuell in die Probenschleife ($25 \mu\text{l}$) des IC-Systems eingegeben. Dabei handelte es sich um ein Dionex DX 320 System. Es wurde bei einem Fluß von 0,25 ml/min und einem Druck von $8,1 \cdot 10^4$ hPa gearbeitet. Die Pumpe förderte bidestilliertes Wasser, aus dem ein nachgeschalteter EG 40 Eluentengenerator 15 mM KOH-Lösung bereitete. Als Trennsäule wurde eine AS-14-Anionen-Trennsäule (2 mm) verwendet, die zusammen mit dem Detektor in einem Säulenofen auf 303 K temperiert wurde. Der Nachweis erfolgte nach Neutralisation des Eluenten in einem Selbst-Regenerierenden-Suppressor durch einen Leitfähigkeitsdetektor. Zur Quantifizierung wurden jeweils 5 Standard-Nitrat-Lösungen mit vermessen, deren Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen im Bereich der zu untersuchenden Proben lagen. Zusammen mit den reagierten Proben wurden noch die jeweiligen Blindproben vermessen (siehe Abschnitt 2.2.2). Der Nitratgehalt der Blindproben wurde von den Ergebnissen der reagierten Proben abgezogen, um eine eventuelle Kontamination durch Reaktion mit Stickoxiden in der Laborluft auszugleichen. Zudem wurde auf diese Weise auch der natürliche Nitratgehalt der unreaktierten Stäube berücksichtigt.

2.7 Chemikalien

2.7.1 Modellsubstanzen

Aluminiumoxidstaub wurde präpariert, indem 200 mg Al_2O_3 ($>99,9\%$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, -100 mesh, Aldrich) 5 Minuten in einer Schwingkugelmühle (Graseby Specac.) in

einem Achat-Mörser gemahlen wurden. Die spezifische BET-Oberfläche wurde zu $A_s = 10,15 \pm 0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 8.1).

Der Sahara-Staub wurde von R. Losno, LISA, Universität Paris, zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine Bodenprobe von der Insel Sal, die zu mehr als 95% aus Sahara-Staub besteht, der dort als Löß abgelagert wurde. Eine genaue Beschreibung der Entnahmestelle sowie eine umfassende mineralogische Beschreibung findet sich bei *Rogon et al.* (1996). Eine weitere Charakterisierung wurde von *Desboeufs et al.* (1999) veröffentlicht, die eine Elementaranalyse mit Röntgenfluoreszenz und induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissions-Spektroskopie durchführten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.6 mit anderen typischen Aerosolen verglichen. Die BET-Oberfläche wurde zu $49,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 8.1).

Der in Arizona als Bodenprobe genommene Staub wird vorwiegend für den Test von Staubfiltersystemen verwendet und ist kommerziell erhältlich. Er wird von der Firma Powder Technology Inc., (Minnesota, USA) produziert. Die chemischen Eigenschaften (Tabelle 2.3, Abbildung 2.6) und die Größenverteilung ($< 20 \mu\text{m}$, Maximum bei $5 \mu\text{m}$; *SAE Handbook* (1998)) sind in der mitgelieferten Dokumentation beschrieben. Die BET-Oberfläche wurde zu $6,83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 8.1).

Der Staub aus der Wüste Gobi wurde in die Reihe der Modellsubstanzen aufgenommen, um auch eine Probe vom asiatischen Kontinent zu vermessen. Die Probe wurde von Prof. Jaenicke und Dr. Schütz vom Institut für Meteorologie der Universität Mainz zur Verfügung gestellt, die eine umfangreiche Sammlung von Staubproben aus aller Welt unterhalten. Es handelt sich dabei um eine für diese Region der Erde typische Probe (No. ST07), die in Taklamakan, China, am Nordrand des Wüstenbeckens genommen wurde. Die BET-Oberfläche wurde zu $10,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 8.1).

Tabelle 2.3: Arizona-Staub-Zusammensetzung

Substanz	Massen-%	Substanz	Massen-%
SiO ₂	65–76	MgO	0,5–1,5
Al ₂ O ₃	11–17	TiO ₂	0,5–1,0
Fe ₂ O ₃	2,5–5,0	V ₂ O ₅	0,10
Na ₂ O	2–4	ZrO	0,10
CaO	3–6	BaO	0,10
Verbrennungsverlust:			2–4

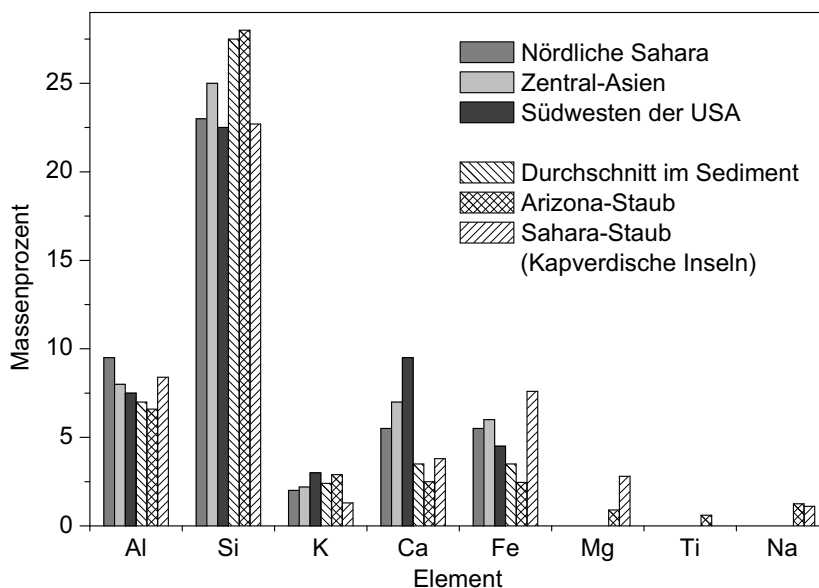


Abb. 2.6: Elementar-Zusammensetzung typischer Aerosole, erweitert nach *Gomes und Gillette* (1993).

2.7.2 Darstellung von NO_2 , HNO_3 und N_2O_5

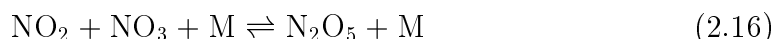
Stickstoffdioxid, NO_2 , wurde durch Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff im Überschuß gemäß Gleichung 2.13 dargestellt. Beide Gase wurden durch eine auf 195 K temperierte Kühlfalle geleitet, um Verunreinigungen, insbesondere Wasser, zu entfernen. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden wurde das gebildete NO_2 in einem Kühlfinger bei 195 K (Aceton/Trockeneisbad) einkondensiert und der überschüssige Sauerstoff abgepumpt. Es bildeten sich weiße Kristalle, die durch zwei Erwärmungs/Kondensationszyklen gereinigt wurden. Verunreinigungen durch HNO_3 wurden IR-spektroskopisch zu $< 1\%$ bestimmt.



Gasförmige Salpetersäure wurde aus einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure entnommen. Mögliche Verunreinigungen durch gelöste Stickoxide wurden ausgetrieben, indem ein Helium-Strom 5 Minuten lang durch die auf 0°C gekühlte Mischung geleitet wurde.

Die Darstellung von N_2O_5 erfordert besonders sorgfältiges Trocknen der verwendeten Gase und Geräte, da es als Anhydrid der Salpetersäure schnell hydrolysiert. Die Glasapparatur wurde deshalb über Nacht mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe bis auf einen Restdruck von $< 5 \cdot 10^{-5}$ hPa evakuiert. Sämtliche zugegebenen Gase wurden durch eine auf 195 K temperierte Kühlfalle geleitet, um Wasserreste zu entfernen. Der abgedunkelte Reaktionskolben wurde zunächst langsam bis zu einem Druck von ca. 15 hPa mit NO gefüllt. Dann wurde das Ventil am Kolben geschlossen und die in einem Ozongenerator (Fisher Technology, Typ 500 M) erzeugte etwa 2 %ige Mischung von Ozon in Sauerstoff durch die Apparatur geleitet. Die Gasmischung konnte dabei über einen mit Schwefelsäure als

Sperrflüssigkeit gefüllten Blasenähler wieder austreten. Nachdem der Generator 15 Minuten warmgelaufen war, wurde das Ventil zum Reaktionskolben geöffnet und die Ozon/Sauerstoffmischung über eine Aceton-Trockeneis-Kühlfalle langsam (mit 15 l/h) eingelassen. Nachdem der Druck im Kolben auf Normaldruck gestiegen war, wurde das Ventil wieder geschlossen und die Mischung wenigstens zwei Stunden stehengelassen, damit sich N_2O_5 gemäß folgender Reaktionen bilden konnte:



Der Inhalt des Reaktionskolbens wurde danach abgepumpt, wobei das N_2O_5 in der gereinigten und getrockneten Kühlfalle bei Aceton/Trockeneis-Temperatur in Form von weißen Kristallen einkondensiert und gelagert wurde. Das Ozon wurde dabei aus Sicherheitsgründen vor der Pumpe an mit MnO_2 beschichtetem Silicagel zersetzt, das sich in einem auf 140°C geheizten Glasrohr befand. Das so dargestellte N_2O_5 wurde 3–4 Tage lang verwendet, indem durch kurzzeitiges Entfernen der Kühlung die benötigte gasförmige Menge entnommen wurde. Die Reinheit wurde infrarotspektroskopisch bestimmt; es wurden Verunreinigungen von HNO_3 (<10 %) und NO_2 (<1 %) gefunden. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich N_2O_5 thermisch, weshalb die Reaktionen spätestens eine Stunde nach Entnahme des gasförmigen N_2O_5 abgeschlossen wurden.

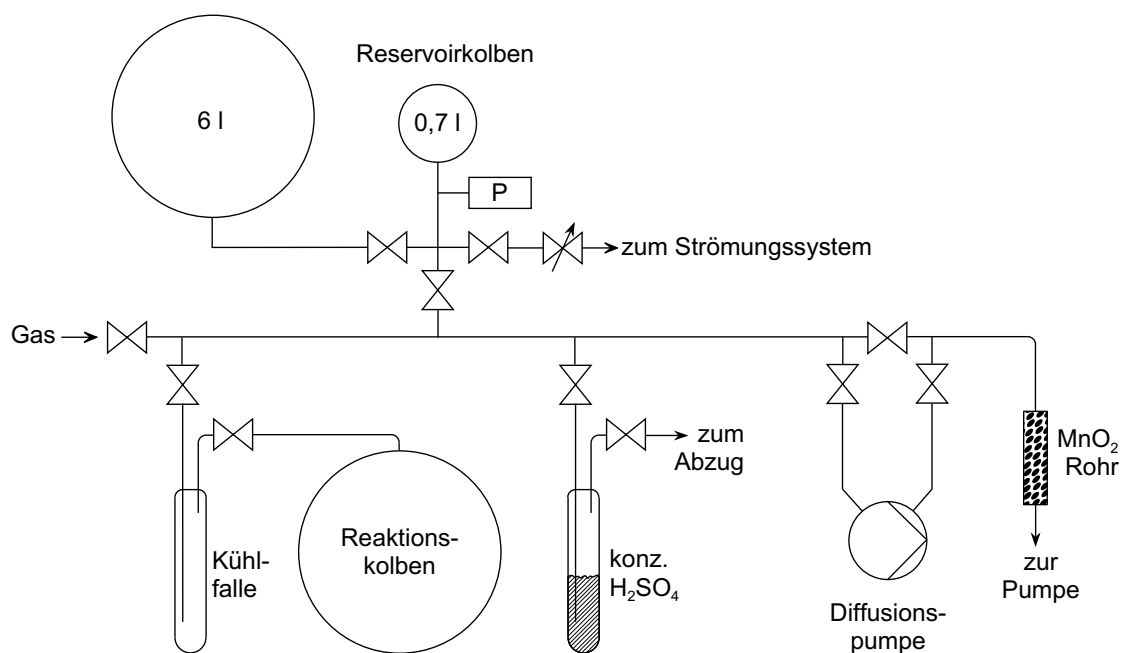
Abb. 2.7: Apparatur zur Darstellung von N_2O_5 .

Tabelle 2.4: Weitere verwendete Chemikalien

Substanz	Symbol	Reinheitsgrad	Hersteller
<u>Gase:</u>			
Helium	He	> 99,999%	Messer-Griesheim
Stickstoff	N_2	> 99,99%	Messer-Griesheim
Sauerstoff	O_2	> 99,998%	Messer-Griesheim
Stickstoffmonoxid	NO	> 99,5%	Messer-Griesheim
<u>Flüssigkeiten:</u>			
Schwefelsäure	H_2SO_4	A.S.C.	Aldrich
Salpetersäure	HNO_3	> 90%	Aldrich
Deuteriumoxid	D_2O	> 99,96 Atom% D	Aldrich

3 Gasaufnahme und Reaktivität an porösen Oberflächen

Bei der Betrachtung der Wechselwirkung von Gasen mit porösen Oberflächen ergibt sich das Problem, daß die Größe der effektiven Oberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung steht, nicht ohne weiteres zu bestimmen ist, weil die Gase durch die Poren des Feststoffes in tieferliegende Schichten eindringen können. Die Kenntnis der reaktiven Oberfläche ist aber nötig zur Bestimmung der Reaktivität, ausgedrückt durch den Aufnahmekoeffizienten γ (Abschnitt 4.1.4). Die Eindringtiefe wird durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Diffusionskonstanten D bestimmt (siehe Abbildung 3.1). Im Falle einer langsamen Reaktion kann als Grenzfall die gesamte interne Oberfläche des Staubes zugänglich sein. Dieser Fall wurde in der vorliegenden Arbeit für die Reaktionen von NO_2 (Kapitel 4) beobachtet, wobei die Zugänglichkeit der gesamten Oberfläche auch noch dadurch unterstützt wurde, daß das NO_2 durch die Probe hindurch gepumpt wurde. Die Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 (Kapitel 5) erwiesen sich hingegen als so schnell, daß die im folgenden dargestellte genauere Betrachtung angewendet werden mußte.

3.1 Der „wahre“ Aufnahmekoeffizient

Der experimentell bestimmte Wert für den Aufnahmekoeffizienten γ ist, wie in Gleichung 4.11 beschrieben, der Quotient aus der Verlustrate und der Stoßzahl Z und damit ebenso wie die Stoßzahl linear von der Größe der Probenoberfläche abhängig (Gleichung 4.12). Die kleinste denkbare Oberfläche ist die geometrische Oberfläche des Probenträgers. Die auf dieser Basis berechneten Aufnahmekoeffizienten, γ_{geom} , stellen somit einen oberen Grenzwert für den wahren Aufnahmekoeffizienten γ_{wahr} dar. Dieser ist um so kleiner, je mehr von den tieferliegenden Schichten des Pulvers von dem reaktiven Gas durch Diffusion in die Poren erreicht werden. Unter Berücksichtigung dieser Diffusion ist es möglich, den beobachteten Aufnahmekoeffizienten zu korrigieren und so den „wahren“ Aufnahmekoeffizienten zu erhalten (Aris, 1975; Keyser *et al.*, 1991). Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes auf Knudsenzell-Experimente wurde kürzlich von zwei verschiedenen Gruppen überprüft. So untersuchten Fenter *et al.* (1996) die Reaktion von N_2O_5 und HNO_3 auf Salz (NaCl und KBr) in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Probe. Sie fanden, daß sich die für N_2O_5 beobachtete Abhängigkeit des mit der geometrischen Oberfläche berechneten Aufnahmekoeffizienten ausgezeichnet durch das Diffusionsmodell beschreiben ließ. Im Falle von HNO_3 zeigte sich jedoch keine Abhängigkeit von der Schichtdicke; sie erklärten diesem Umstand als besondere Eigenschaft

des „klebrigen“ („sticky“) HNO_3 -Moleküls. *Underwood et al.* (2000) wandten das Modell auf die Reaktion von NO_2 mit α - und γ - Al_2O_3 an, aber auch auf die Reaktionen von HNO_3 mit CaCO_3 und Aceton mit TiO_2 . Für die Tortuosität, \mathcal{T} , einen Parameter, der die geometrische Gestalt der Poren parametrisiert (siehe nächsten Abschnitt), mußten sie jedoch sehr hohe Werte ($\mathcal{T} > 200$) verwenden, um die Funktion den experimentellen Daten anzupassen. Diese hohen Werte sollten ebenfalls dem klebrigen Verhalten realer Gase Rechnung tragen, sie liegen aber weit außerhalb des Bereiches, den *Keyser et al.* (1991) als gewöhnlich sinnvoll angaben ($1 < \mathcal{T} < 8$). Es stellt sich somit die Frage, ob das Modell in einem so extremen Fall noch anwendbar ist. Weiterhin gibt es Knudsenzell-Untersuchungen von HNO_3 auf verschiedenen Mineralstäuben von *Hanisch und Crowley* (2000), die ebenfalls zu dem Schluß kamen, daß für die Berechnung des Aufnahmekoeffizienten nur die geometrische Oberfläche heranzuziehen ist. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem eine gute Übereinstimmung der mit DRIFTS und in der Knudsenzelle bestimmten Reaktionsraten für HNO_3 auf Sahara-Staub gefunden — obwohl sich die Schichtdicken um den Faktor 2–3 unterschieden. Die Anwendung des Diffusionsmodells auf die Ergebnisse dieser Arbeit bezieht sich deshalb ausschließlich auf die Reaktionen mit N_2O_5 (die Durchführung der Diffusionskorrektur und die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.2.5 beschrieben).

3.1.1 Modellbeschreibung

Das Modell berücksichtigt die Auswirkung der externen Probenoberfläche A_e , die durch ihre Rauheit bereits größer sein kann als die geometrische Oberfläche, und der internen Oberfläche A_i auf den Aufnahmekoeffizienten. Für die interne Oberfläche wird dabei gewöhnlich die BET-Oberfläche eingesetzt (Abschnitt 8.2). Der wahre Aufnahmekoeffizient γ_{wahr} berechnet sich demnach gemäß:

$$\gamma_{\text{geom}} = \left(\frac{A_e + \eta A_i}{A_{\text{geom}}} \right) \gamma_{\text{wahr}} \quad (3.1)$$

Dabei ist γ_{geom} der auf Basis der geometrischen Oberfläche berechnete Aufnahmekoeffizient. Der Parameter η ist der Effektivitätsfaktor, der angibt, wie groß der Anteil der internen Oberfläche ist, der als reaktive Oberfläche zugänglich ist. Der Effektivitätsfaktor ist über den Thiele-Modul ϕ zugänglich:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \tanh(\phi) \quad (3.2)$$

Der Thiele-Modul ist das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k der heterogenen Reaktion erster Ordnung und dem effektiven Diffusionskoeffizienten D , der die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Poren beschreibt:

$$\phi = h \left(\frac{k}{D} \right)^{0,5} \quad (3.3)$$

wobei h hierbei die Höhe der Probe darstellt, die aus der Schüttdichte des untersuchten Pulvers und der Probenmasse abgeschätzt werden kann (*Caloz*, 1997).

Dort wird ebenfalls die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D beschrieben, der auf Grundlage des Knudsen-Diffusionskoeffizienten berechnet werden kann. Dieser ist über das Molekulargewicht des Gases und die geometrischen Eigenschaften des Pulvers, wie die Korngröße, zugänglich. Bei dieser Berechnung wird allerdings die Annahme zylindrischer Poren gemacht. Da dieses in vielen Fälle nicht der Realität entspricht, wird der Korrekturfaktor \mathcal{T} eingeführt (‘‘tortuosity“-Faktor zu Deutsch ‘‘Windung‘‘) (siehe Abbildung 3.1). Dieser ist neben dem wahren Aufnahmekoeffizienten der zweite Wert, der durch Anpassen der Modellfunktion an die Meßwerte erhalten wird. Um die zwei Parameter bestimmen zu können, ist eine Reihe von Meßwerten nötig, die den Aufnahmekoeffizienten γ_{geom} als Funktion der Schichtdicke liefern. Bei bereits ermittelter Tortuosität ist es auch möglich, für eine einzelne Messung aus γ_{geom} den wahren Aufnahmekoeffizienten γ_{wahr} zu berechnen.

3.1.2 Verwendete Beziehungen

Zur Durchführung wurden die von *Fenter et al.* (1996) für den Fall einer einfachen kubischen Packung abgeleiteten Beziehungen genutzt. Dabei wurde zunächst die Schichtdicke h_i bestimmt. Sie ergab sich aus dem Volumen der Probe, das über die Probenmasse m und die Schüttdichte ρ_b zugänglich ist:

$$V = \frac{m}{\rho_b} \quad (3.4)$$

Die Schichtdicke ließ sich dann aus der Geometrie des Probenträgers ableiten; bei der DRIFTS-Zelle war es ein Quadrat mit der Kantenlänge des Glasplättchens ($a = 0,9 \text{ cm}$) (Abbildung 3.2), bei der Knudsenzelle ein Zylinder mit einem Durchmesser von $d_Z = 5 \text{ cm}$.

$$h_i (\text{DRIFTS}) = \frac{V}{a^2} \quad h_i (\text{Knudsenzelle}) = \frac{4V}{\pi (d_Z)^2} \quad (3.5)$$

Der Thiele-Modul ϕ wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\phi = \frac{h_i}{d} \cdot \frac{3\rho_b}{2(\rho_t - \rho_b)} \cdot \left(\frac{3\mathcal{T}}{\gamma_{\text{wahr}}} \right)^{0,5} \quad (3.6)$$

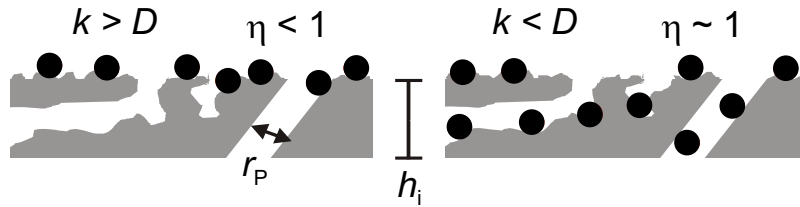


Abb. 3.1: Skizze der Porenform an der Oberfläche einer porösen Substanz. Die Kreise symbolisieren angelagerte Moleküle. Die Größe r_P ist der Radius der zylindrischen Poren, die als Annäherung an die tatsächliche Form für die Berechnung der internen Diffusionskonstanten verwendet wird. Im linken Teil der Abbildung ist die Reaktionskonstante k deutlich größer als die Diffusionskonstante D in die Poren. Die Moleküle verbleiben auf der geometrischen Oberfläche. Im rechten Teil ist die Diffusion relativ zur Abreaktion schnell, und die Poren tragen zur reaktiven Oberfläche bei; der Effektivitätsfaktor nähert sich 1.

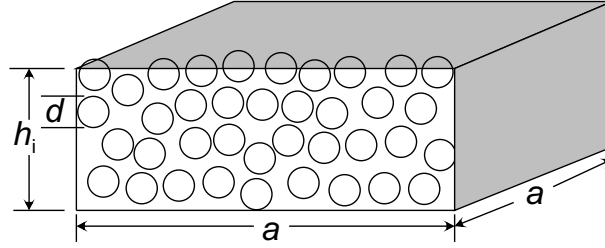


Abb. 3.2: Skizze der räumlichen Gestalt des Staubs auf dem Probenträger für DRIFTS-Messungen.

Die Berechnung beruht auf der Schüttdichte des Pulvers ρ_b , sowie der tatsächlichen Dichte der Verbindung ρ_t und dem Korndurchmesser d . Weiterhin geht bereits der zu bestimmende wahre Aufnahmekoeffizient γ_{wahr} ein, weshalb die folgende Gleichung iterativ gelöst werden muß.

$$\gamma_{\text{geom}} = \frac{\pi}{2} [1 + \eta (2N_L - 1)] \gamma_{\text{wahr}} \quad (3.7)$$

Der Effektivitätsfaktor η konnte dabei gemäß Gleichung 3.2 berechnet werden; die Anzahl der Schichten N_L ist über den Korndurchmesser d und die Probenhöhe h_i zugänglich: $h_i = d(N_L - 0,5)$ (die Subtraktion von 0,5 Schichten wird nötig, weil die Probenhöhe h_i wird nur bis zur halben Höhe der oberen Schicht berechnet wird).

4 Ergebnisse und Diskussion der Reaktionen von NO_2

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse, die die Untersuchung der Reaktion von NO_2 mit Aluminiumoxid erbrachte. Die Experimente wurden mit Aluminiumoxid als Modellsubstanz durchgeführt, um die Etablierung der experimentellen Methode zu erleichtern und ein grundlegendes Verständnis der vorherrschenden Reaktionsprozesse zu erreichen. Gleichzeitig wird die Interpretation der Spektren durchgeführt und die Methoden zur quantitativen Auswertung abgeleitet. Diese Punkte sind für die in Kapitel 5 behandelten Reaktionen von HNO_3 und N_2O_5 gleichermaßen gültig.

4.1 Reaktion von Al_2O_3 mit NO_2

4.1.1 Reaktionsprodukte

Zu Beginn eines Experiments wurde das frisch gemahlene Aluminiumoxidpulver in der Vakuumzelle für eine Stunde auf 573 K erhitzt, wobei Helium als Trägergas durch die Probe strömte. Dieses Vorgehen entfernte teilweise oberflächenadsorbierte Substanzen, insbesondere Wasser, obwohl bekannt ist, daß dennoch eine signifikante Wassermenge auf der Oberfläche verbleibt (*Koretsky et al.*, 1997). Durch dieses Verfahren konnten jedoch reproduzierbare und im Reaktionsverlauf hinreichend konstante Oberflächenbedingungen geschaffen werden. Nachdem sich das System wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde ein Hintergrundspektrum des unreaktierten Aluminiumoxids aufgenommen. Solange keine reaktiven Gase in das System gegeben wurden, blieb die Grundlinie für eine Dauer von 2 Tagen konstant. Allerdings begann nach ca. 5 Stunden eine schwache Absorption im Bereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} aufzutreten, die einer C-H Streckschwingung zugeordnet werden kann und von einer organischen Verunreinigung unbekannter Herkunft stammt. Bei Zugabe von NO_2 wurden verschiedene neue Absorptionsbanden beobachtet (Abbildung 4.1 und 4.2). Die Zuordnung aller bei dieser und anderen Reaktionen beobachteten Absorptionsbanden ist in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Die stärksten Banden wurden den Schwingungen des Nitrat-Ions zugeordnet. Das planare Nitrat-Ion gehört zur Punktgruppe D_{3h} und zeigt vier Grundschwingungen: ν_1 (symmetrische Streckschwingung), ν_2 (out-of-plane Biegeschwingung), ν_3 (asymmetrische Streckschwingung) und ν_4 (in-plane Biegeschwingung), wobei die drei zuletzt genannten IR-aktiv sind (siehe Abbildung 4.4).

Die genauen Bandenlagen hängen von der Kristallstruktur und dem Gegenion ab (*Nakamoto*, 1997). So werden beispielsweise in NaNO_3 die folgenden Frequen-

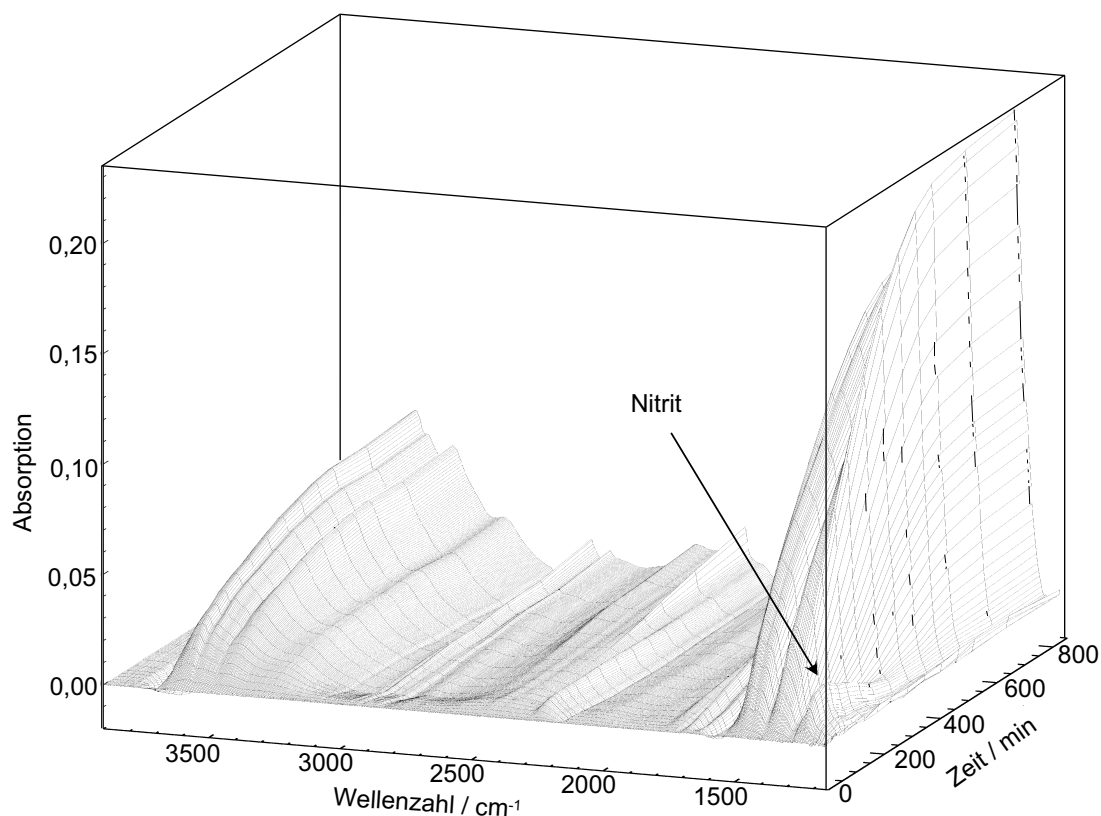


Abb. 4.1: Absorptionsbanden während der Reaktion von Aluminiumoxid mit NO_2 als Funktion der Reaktionszeit ($[\text{NO}_2] = 1,35 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$).

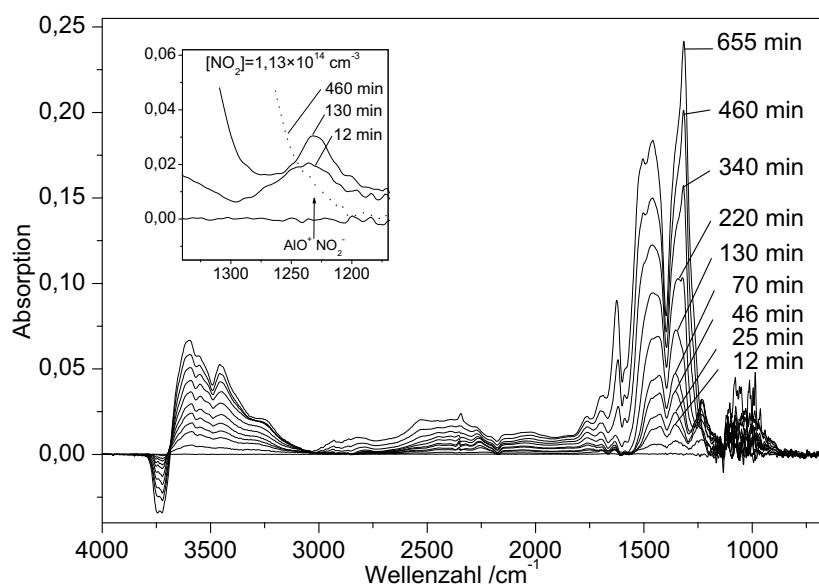


Abb. 4.2: Absorptionsspektren, die während der Reaktion von NO_2 ($[\text{NO}_2] = 1,13 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) an Aluminiumoxid nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen wurden. Der Ausschnitt zeigt das Verschwinden der anfänglich beobachteten Absorptionsbande bei 1235 cm^{-1} .

zen beobachtet: ν_2 : 831 cm^{-1} , ν_3 : 1405 cm^{-1} und ν_4 : 692 cm^{-1} . Die dominierenden Banden in den Abbildungen 4.1 und 4.2 im Wellenzahlbereich von 1550 bis 1300 cm^{-1} können auf eine Aufspaltung der doppelt entarteten asymmetrischen Streckschwingung zurückgeführt werden. Diese Aufspaltung kann unterschiedlich interpretiert werden: 1) Während der Reaktion von NO_2 an NaCl beobachteten *Vogt und Finlayson-Pitts* (1994) für die zwei Banden ein unterschiedliches kinetisches Verhalten und schlußfolgerten, daß unterschiedliche Umgebungen im Kristallgitter die wahrscheinlichste Ursache sind. 2) Die Aufspaltung kann auch als Aufhebung der Entartung interpretiert werden (*Nakamoto*, 1997; *Smith et al.*, 1971; *Hadjivanov et al.*, 1994). Die Reduktion in der Symmetrie des Nitrat-Ions von D_{3h} zu C_{2v} als Folge der Wechselwirkung mit der Oberfläche führt zur Aufspaltung der entarteten ν_3 -Schwingungsmode in vier Moden, von denen zwei infrarotaktiv sind (*Peters und Ewing*, 1996). Wie weiter unten detailliert besprochen, wachsen die in dieser Arbeit beobachteten Banden mit gleicher Geschwindigkeit. Somit ist letztere Erklärung die wahrscheinlichste für die beobachteten Spektren, was in Übereinstimmung mit den Aussagen von *Goodman et al.* (1998) und *Peters und Ewing* (1996) ist. Einige Proben wurden nach Beendigung der Reaktion für eine Stunde auf 773 K erhitzt (Zelldruck 3 hPa bei einem Trägergasstrom von 1 sccm), was zu keiner Änderung in der Absorptionsintensität führte. Dieses Verhalten zeigt, daß das gebildete Nitrat stark an die Oberfläche gebunden ist. Weiterhin wurde von *Pozdnyakov und Filimonov* (1973) beobachtet, daß auch eine Behandlung des reagierten Aluminiumoxids mit Sauerstoff bei 150°C zu keiner Änderung der Spektren führte.

Die symmetrische Streckschwingung (ν_1) ist infrarotinaktiv, wurde aber dennoch bei oberflächen-gebundenen Nitraten beobachtet (*Vogt und Finlayson-Pitts*, 1994). Sie kann in den Spektren dieser Arbeit bei 1050 cm^{-1} beobachtet werden, die IR-Sensitivität ist jedoch durch die starken Gitterschwingungen des Aluminiumoxids (siehe Abbildung 8.3) im Bereich von 1150 bis 950 cm^{-1} sehr schlecht. Die schwache ν_4 in-plane Biegeschwingung wurde nicht beobachtet. Die im freien Nitrat-Ion bei 850 cm^{-1} beobachtete schwache out-of-plane Biegeschwingung kann der Schulter bei 920 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Frequenzverschiebung kann durch die starke Bindung des oberflächen-kordinierten Nitrats erklärt werden.

Eine andere starke Absorptionsbande wurde bei 1235 cm^{-1} beobachtet. Sie kann der asymmetrischen Streckschwingung des Nitrit-Ions (*Hadjivanov et al.*, 1994) zugeordnet werden, obwohl die Frequenz von der des freien Ions (1260 cm^{-1}) abweicht. Ähnliche Frequenzverschiebungen sind in Abhängigkeit vom Gegenion und der Koordination des Nitrit-Ions berichtet worden (*Hitchman und Rowbottom*, 1982). Die Normalschwingungen des gewinkelten Nitrit-Ions (Punktgruppe C_{2v}) sind alle IR-aktiv und in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

Die schwache Bande bei 1690 cm^{-1} (siehe Abbildung 4.3) konnte der Schwingung eines Stickstoffdioxid Moleküls zugeordnet werden, das an eine OH-Gruppe angelagert ist: $\{\text{OAlOH}\} \cdots \text{NO}_2$ (*Nakamoto*, 1997). Dieser Peak wurde bei geringer Oberflächenbelegung, also zu Beginn der Reaktion oder in Experimenten mit sehr kleiner NO_2 -Konzentration, deutlich beobachtet. Im Reaktionsverlauf wurde er von der stärkeren Bande bei 1625 cm^{-1} überlagert, die auf das zweifach koordinierte Nitrat-Ion zurückzuführen ist (*Parkyns*, 1972). Die Schulter bei 1765 cm^{-1}

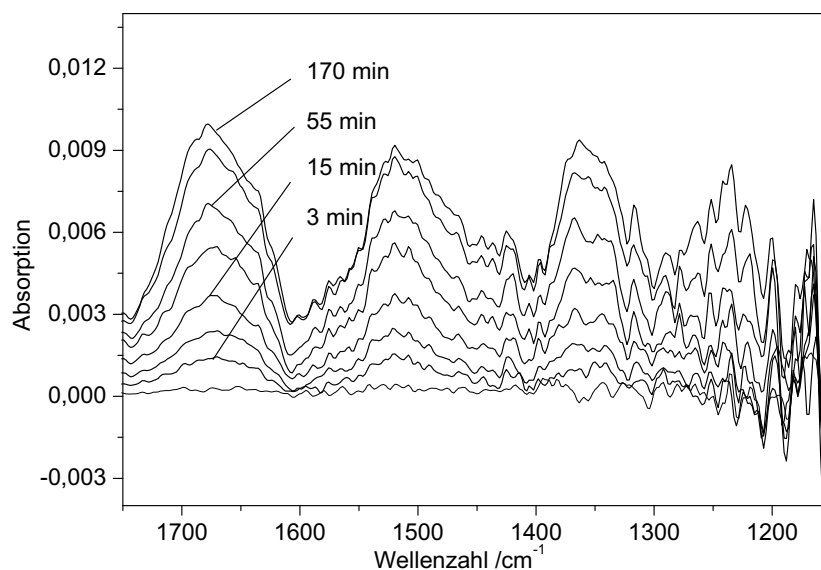


Abb. 4.3: Absorptionsspektren, die während der Reaktion von NO_2 ($[\text{NO}_2] = 1,2 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3}) an Aluminiumoxid nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen wurden. Aufgrund der geringen NO_2 -Konzentration ist auch die Oberflächenbelegung noch gering, und es lässt sich die Bande des an Oberflächen-OH-Gruppen angelagerten NO_2 bei 1690 cm^{-1} beobachten.

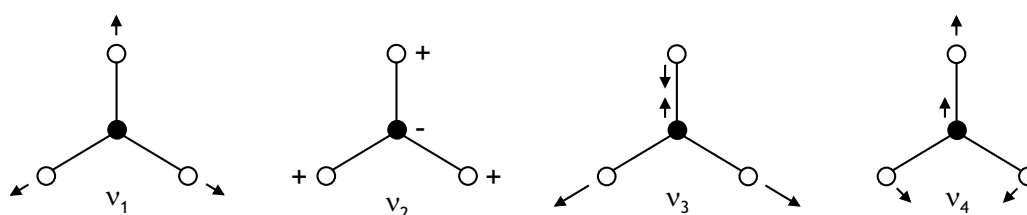


Abb. 4.4: Normalschwingungen planarer XY_3 Moleküle wie NO_3^- .

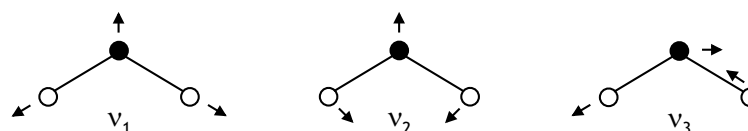


Abb. 4.5: Normalschwingungen gewinkelter XY_2 Moleküle wie NO_2^- .

ist einer $(\nu_1 + \nu_4)$ Kombinationsschwingung des Nitrat-Ions zuzuordnen. Die $(\nu_1 + \nu_3)$ Kombinationsschwingung wurde bei 2343 cm^{-1} bei hoher Oberflächenbelegung ebenfalls beobachtet.

Das gesamte Spektrum wird in der Region von 3700 bis 1800 cm^{-1} von dem leichten Rückgang der sehr breiten Absorption von oberflächenadsorbiertem Wasser überlagert. Dieser Verlust von Wasser ist eine Folge des Trägergasstroms. Es wurde keine Korrelation zwischen dem Verlust an Wasser und der gebildeten Nitratmenge festgestellt. Die starke Absorption mit Bandenmaxima bei 3600 cm^{-1} , 3550 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} kann der O–H-Streckschwingung von wasserstoffgebundenen OH-Gruppen von Säuren wie HNO_3 oder HONO (Nakamoto, 1997; Ritzhaupt und Devlin, 1991) zugeordnet werden. Diese Banden bleiben beim Aufheizen der Probe auf 300°C unverändert.

Eine weitere interessante Beobachtung ist die Abnahme der Absorption mit einem Peak bei 3745 cm^{-1} und einer Schulter bei 3722 cm^{-1} . Diese Absorptionsbanden sind in der Literatur beschrieben (Parkyns, 1972; Morterra und Magnacca, 1996; Lee und Condrate, 1995) und können dem Verlust von OH-Oberflächenspezies zugeordnet werden. Einer IR-spektroskopischen Studie von Tsyganenko und Mardilovich (1996) zufolge gehören Absorptionen bei diesen Wellenzahlen zu der O–H-Streckschwingung von OH-Gruppen, die mit Aluminiumatomen in den Koordinationsstufen VI und VI koordiniert sind. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Knötzing und Ratasamy (1978). Weiterhin gibt es eine *ab-initio*-Studie über Wasseradsorption an Aluminium-Cluster-Modellen von Wittbrodt *et al.* (1998), die zu dem Ergebnis kommt, daß die beobachteten Banden auch durch die Schwingungen einfach-koordinierter OH-Gruppen verursacht werden können.

Der Verlust von Oberflächen-OH-Gruppen wurde durch Isotopensubstitution untersucht. Eine Aluminiumoxidprobe wurde drei Stunden lang mit gasförmigem Deuteriumoxid (D_2O) behandelt, bis im IR-Spektrum keine Änderungen mehr zu sehen waren. Nachdem die Probe, wie oben beschrieben, eine Stunde lang auf 573 K geheizt worden war, wurde dem Trägergasstrom NO_2 beigegeben. Die Spektren zeigten die Bildung aller oben beschriebenen Oberflächenprodukte mit Ausnahme der Abnahme der OH-Absorption bei 3745 cm^{-1} . Jedoch wurde eine negative Bande bei 2726 cm^{-1} beobachtet, wie man es für einen Verlust an OD-Gruppen erwarten würde, die durch einen OH/OD-Austausch an der Oberfläche gebildet worden sein könnten (Koretsky *et al.*, 1997; Dyer *et al.*, 1993; Baumgarten *et al.*, 1989). Das zeitliche Verhalten beim Verlust der OD-Gruppen war dem der OH-Gruppen ähnlich.

Tabelle 4.1: Bandenzuordnung für die während der Reaktionen mit NO_2 , HNO_3 und N_2O_5 beobachteten Absorptionen

Frequenz / cm^{-1}	Substanz	Typ	Schwingung	Kommentar	Referenz
3700–1800	ads. Wasser	ν_1	Valenz-	sehr breit, negative Bande	<i>Hesse et al.</i> (1984)
3745, 3722	OH-Gruppen	$\nu_{\text{O-H}}$	O-H Streck-	freie OH-Gruppen, negativ	<i>Parkyns</i> (1972)
3600, 3550, 3450	OH-Gruppen	$\nu_{\text{O-H}}$	O-H Streck-	von Säuren	<i>Ritzhaupt und Devlin</i> (1991)
3000–2800	org. Verunr.	$\nu_{\text{C-H}}$	C-H-Streck-		<i>Günzler und Böck</i> (1983)
2343	Nitrat	$\nu_1 + \nu_3$	Kombinations-	bei hoher Belegung	
1765	Nitrat	$\nu_1 + \nu_4$	Kombinations-	Schulter	
1690	NO_2	ν_3	asymm. Streck-	adsorbiert an OH	<i>Nakamoto</i> (1997)
1640	ads. Wasser	ν_2	Deformations-	negative Bande	<i>Nakamoto</i> (1997)
1625	Nitrat	ν_3	asymm. Streck-	zweifach koordiniert, stark	<i>Parkyns</i> (1972)
1550–1300	Nitrat	ν_3	asymm. Streck-	aufgespalten	<i>Nakamoto</i> (1997)
1235	Nitrit	ν_3	asymm. Streck-	stark	<i>Hadjivanov et al.</i> (1994)
1150–950	Al_2O_3		starke Gitter-	schlechte IR-Sensitivität	
1050	Nitrat	ν_1	sym. Streck-	IR-inaktiv	<i>Nakamoto</i> (1997)
920	Nitrat	ν_2	out-of-plane Biege-	Schulter	<i>Nakamoto</i> (1997)
692 [†]	Nitrat	ν_4	in-plane Biege-	schwach, nicht beobachtet	<i>Nakamoto</i> (1997)
2726	OD-Gruppen	$\nu_{\text{O-D}}$	O-D Streck-	deutert, negative Bande	<i>Koretzky et al.</i> (1997)
					<i>Dyer et al.</i> (1993)
					<i>Baumgarten et al.</i> (1989)

[†]Literaturwert

Um die Region von 1600 bis 1150 cm⁻¹ (ν_3 -Nitrat- und ν_3 -Nitrit-Banden) genauer zu analysieren, wurde eine Kurvenanpassung unter Verwendung von Lorenz- und Gauss-Funktionen durchgeführt (*Frunza et al.*, 1995; *Herring und McCormick*, 1998), um die überlappenden Banden zu entfalten. Jedes einzelne Spektrum eines Experiments wurde mit Hilfe der Bruker „Opus“-Software unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus angepaßt. Ein Beispiel einer Anpassung ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Integrale der einzelnen Banden als Funktion der Reaktionszeit zeigt Abbildung 4.7. Es wird ersichtlich, daß die beiden breiten ν_3 -Nitrat-Banden mit derselben Geschwindigkeit wachsen. Weiterhin ist es möglich, eine Entfaltung der ν_3 -Bande von 1400 bis 1250 cm⁻¹ in zwei Einzelbanden durchzuführen, die ein unterschiedliches kinetisches Verhalten aufweisen. Die Bande bei 1354 cm⁻¹ ist zu Beginn der Reaktion vorherrschend, während im weiteren Reaktionsverlauf die Bande bei 1313 cm⁻¹ schneller wächst und zu einer größeren Absorption in der Sättigung führt. Dieser Effekt kann von Unterschieden in der lokalen Umgebung im Kristallgitter und somit Oberflächenplätzen mit unterschiedlicher Reaktivität herrühren.

Die Nitritbande bei 1235 cm⁻¹ zeigt ein völlig anderes Verhalten. Sie wächst zu Beginn der Reaktion schnell, erreicht dann aber ein Maximum und verschwindet im weiteren Reaktionsverlauf wieder. Wenn die Nitratabsorption sich ihrem Maximum nähert, ist die Nitritbande nicht mehr nachweisbar. Die Reaktionszeit, nach der die Nitritbande ihre maximale integrierte Absorption erreicht, hängt stark von der verwendeten NO₂-Konzentration ab: mit den höchsten in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen war das Maximum bereits nach wenigen Minuten erreicht, wohingegen es bei den niedrigsten Konzentrationen nach zwei Tagen noch nicht erreicht war. Bei doppelt-logarithmischer Auftragung der Reaktionszeit, nach der das Maximum erreicht wird, gegen die NO₂-Konzentration ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 4.8). Das Auftreten dieses Peaks ist bereits von *Goodman et al.* (1998) und *Miller und Grassian* (1998) berichtet und dem Nitrit-Ion zugeordnet worden. Sein späteres Verschwinden ist jedoch zuvor nicht beobachtet worden, eventuell aufgrund der kürzeren Reaktionszeit dieser Experimente. Weiterhin kann die benachbarte, sich im Laufe der Reaktion verbreiternde ν_3 -Nitratbande die Nitritbande überdeckt haben.

4.1.2 Reaktionsordnung

Die Kinetik der Reaktion von NO₂ mit der Aluminiumoxidoberfläche kann durch folgendes allgemeines Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden:

$$d\{\text{NO}_3^-\}/dt = k\{\text{Al}_2\text{O}_3\}^m[\text{NO}_2]^n \quad (4.1)$$

Konzentrationen in geschweiften Klammern $\{\}$ stehen dabei für Oberflächenspezies, wohingegen eckige Klammern $[]$ auf Substanzen in der Gasphase hinweisen. Die Geschwindigkeitskonstante ist mit k bezeichnet, m und n sind die Reaktionsordnungen bezüglich Aluminiumoxid und Stickstoffdioxid. Wenn die Konzentration der reaktiven Gase während der Reaktion konstant gehalten wird und die Anzahl der gebildeten Nitrationen klein ist verglichen mit der Anzahl reaktiver Oberflä-

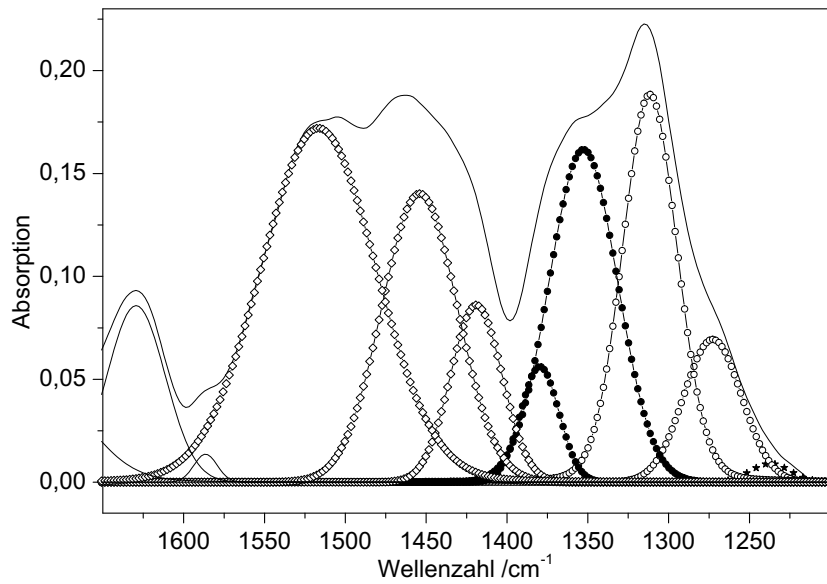


Abb. 4.6: Absorptionsspektrum, aufgenommen während der Reaktion von NO_2 ($[\text{NO}_2] = 1,35 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm^{-3}) mit Aluminiumoxid nach einer Reaktionszeit von 1069 min. Lorenz- und Gauss-Funktionen wurden der aufgespaltenen ν_3 -Nitrat-Bande angepasst. Die Differenz zwischen dem beobachteten Spektrum und der Summe der angepassten Funktionen ist vernachlässigbar klein. Die Symbole der angepassten Kurven entsprechen ihren in Abbildung 4.7 dargestellten Integralen.

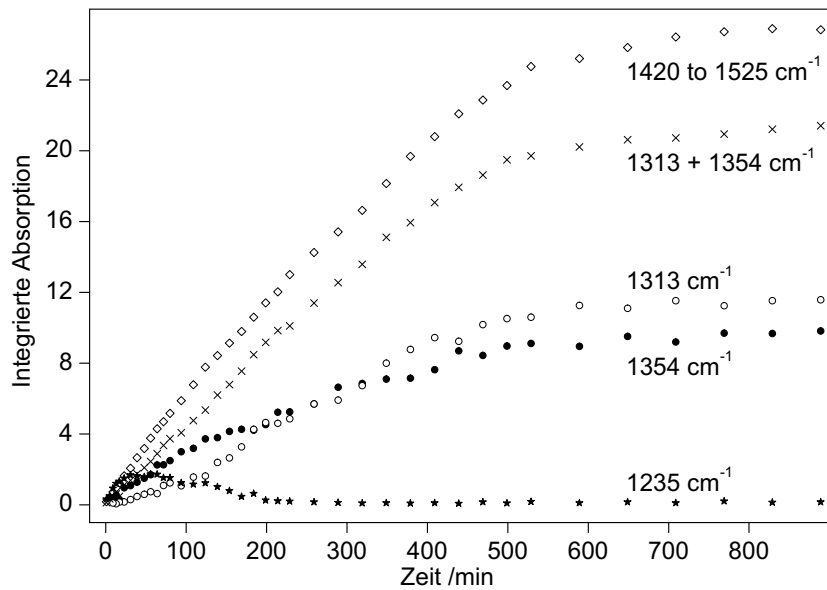


Abb. 4.7: Integrierte Absorption von in der Reaktion von NO_2 ($[\text{NO}_2] = 1,35 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm^{-3}) an Aluminiumoxid gebildeten Banden, aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Die Integration eines jeden Spektrums wurde, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, mit Hilfe einer Kurvenanpassung durchgeführt. Die rechte Bande der aufgespaltenen Nitratabsorption (1400 bis 1250 cm^{-1}) kann in zwei Teile mit unterschiedlichem kinetischen Verhalten aufgespalten werden (\bullet , \circ). Die Summe beider Teile (\times) hingegen zeigt das selbe Verhalten wie die linke Nitratbande (\diamond , 1580 bis 1400 cm^{-1}). Die Bande bei 1235 cm^{-1} entspricht dem intermediären Nitrit (\star).

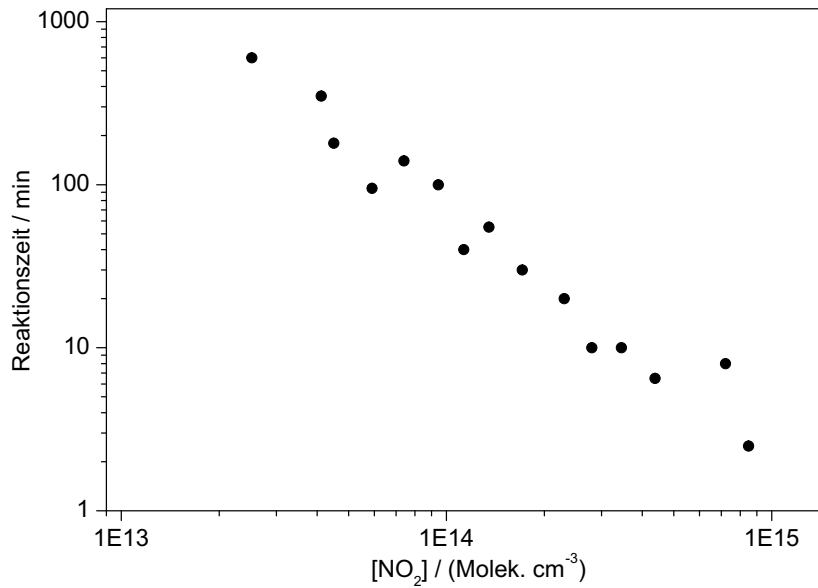


Abb. 4.8: Doppelt-logarithmische Auftragung der Reaktionszeit, nach der die Nitrit-Bande bei 1235 cm⁻¹ ihre maximale integrierte Absorption erreicht, gegen die NO₂-Konzentration.

chenplätze {Al₂O₃}, was für die Anfangsphase* der Reaktion zutreffend ist, kann Gleichung 4.1 integriert werden zu:

$$\{\text{NO}_3^-\} = k\{\text{Al}_2\text{O}_3\}^m[\text{NO}_2]^n t \quad (4.2)$$

was einem linearen Anstieg in der NO₃⁻-Konzentration mit der Zeit entspricht. Wie in Abschnitt 4.1.4 dargelegt, ergaben die Experimente, daß es einen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Nitrationen auf der Oberfläche und der integrierten Absorption der Nitratbande gibt. Eine Auftragung dieser Absorption gegen die Reaktionszeit sollte somit für die Anfangsphase der Reaktion einen linearen Zusammenhang zeigen.

In Abbildung 4.9 werden die integrierten Absorptionen von 1570 cm⁻¹ bis 1235 cm⁻¹ als Funktion der Zeit für vier Experimente mit NO₂-Konzentrationen im Bereich von 2 · 10¹³ bis 9 · 10¹⁵ Moleküle cm⁻³ gezeigt. In allen Fällen wächst die Nitratbande während der Anfangsphase der Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit. Gegen Ende der Reaktion tritt dann eine Oberflächensättigung ein. Auffallend ist, daß Experimente mit kleinen NO₂-Konzentrationen eine kurze Startphase mit signifikant höherer Reaktionsrate aufweisen (Ausschnitt in Abbildung 4.9).

Die Reaktionsordnung n kann aus der Steigung einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Reaktionsrate gegen die NO₂-Konzentration bestimmt werden:

$$\log_{10}(d\{\text{NO}_3^-\}/dt) = \log_{10} k + m \log_{10} \{\text{Al}_2\text{O}_3\} + n \log_{10} [\text{NO}_2] \quad (4.3)$$

Die Reaktionsordnung n für NO₂ auf Aluminiumoxid wurde aus der Steigung in Abbildung 4.10 zu $n = 1,86 (\pm 0,1)$ bestimmt. Unter Berücksichtigung der

*Als „Anfangsphase“ wurden zur Auswertung Spektren bis zu einer Oberflächenbelegung von ca. 30% herangezogen.

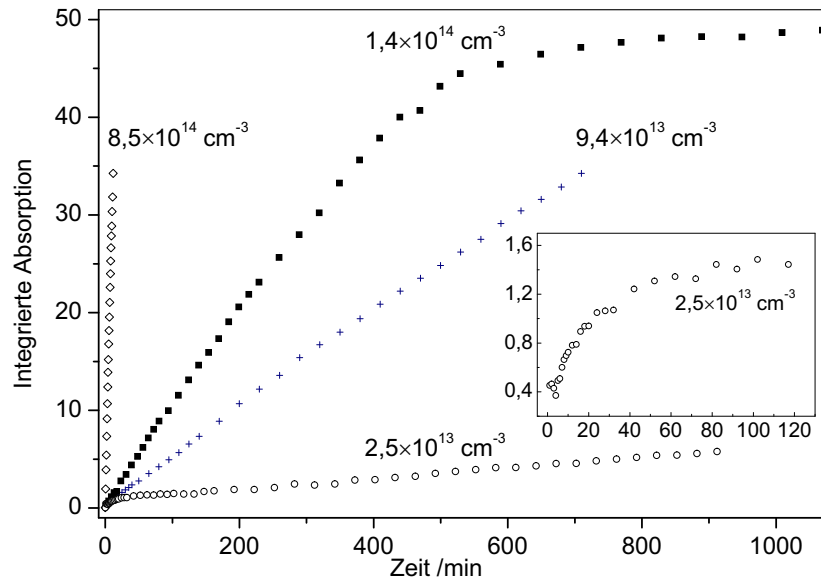


Abb. 4.9: Integrierte Absorption der Nitrat- ν_3 -Bande (1550 to 1235 cm^{-1}), aufgenommen während der Reaktion von NO_2 an Aluminiumoxid. Dargestellt sind die Ergebnisse von vier verschiedenen Experimenten mit $[\text{NO}_2] = 2,5 \cdot 10^{13}$, $9,4 \cdot 10^{13}$, $1,4 \cdot 10^{14}$ und $8,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Im Ausschnitt ist die Anfangsphase eines Experiments mit $[\text{NO}_2] = 2,5 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} gezeigt, während der sich in den ersten 30 min eine höhere Reaktionsrate beobachten läßt.

Näherung einer gleichbleibenden Anzahldichte der reaktiven Oberflächenplätze $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$, die insbesondere bei hohen NO_2 -Konzentrationen zu einer systematischen Unterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit zu einer Unterschätzung der Reaktionsordnung führt, kann man das Ergebnis als Ausdruck einer Reaktion zweiter Ordnung interpretieren.

Dieses Ergebnis steht in deutlichem Widerspruch zu dem von *Goodman et al.* (1998) ermittelten Wert von $0,9 (\pm 0,1)$. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist, daß *Goodman et al.* (1998) einen diskontinuierlichen Prozeß verwendeten, in welchem NO_2 in eine geschlossene IR-Zelle gegeben und nach einer Reaktionszeit von 10 Sekunden wieder abgepumpt wurde. Ihre Berechnungen bezüglich der Reaktionsordnung von NO_2 gehen von der Annahme aus, daß der NO_2 -Druck in der Zelle für diesen Zeitraum annähernd konstant ist, und daß eine hinreichend große unreaktierte Aluminiumoxidoberfläche zur Verfügung steht. Eine Extrapolation der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Reaktionsraten in den von *Goodman et al.* (1998) verwendeten höheren Konzentrationsbereich ermöglichte es, die Gültigkeit dieser Annahme zu überprüfen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Annahme für die niedrigsten der von ihnen verwendeten NO_2 -Konzentrationen gültig war (z.B. werden bei $[\text{NO}_2] = 7 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} und $\gamma = 2,3 \cdot 10^{-8}$ 16% des in der Zelle befindlichen NO_2 innerhalb von 10 s umgesetzt), wohingegen bei deren höchsten NO_2 -Konzentrationen ($[\text{NO}_2] = 1 \cdot 10^{16}$ Moleküle cm^{-3} , $\gamma = 3,0 \cdot 10^{-7}$) mehr als 66% des verfügbaren NO_2 in 10 s reagiert haben. Das führt zu einer Unterschätzung der Reaktionsraten bei Experimenten mit hoher NO_2 -Konzentration und somit zu einer Unterschätzung der Reaktionsordnung.

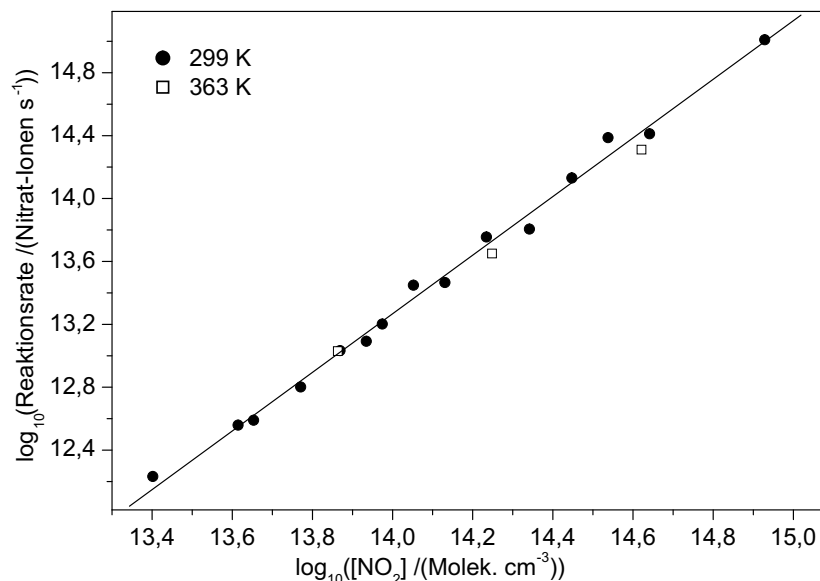


Abb. 4.10: Doppelt-logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate gegen $[\text{NO}_2]$. Die Bildungsrate ist in Ionen s^{-1} angegeben und wurde aus der integrierten Absorption der Nitratbanden berechnet mit einem Umrechnungsfaktor von $f = 1,9 (\pm 0,2) \cdot 10^{16}$ (Ionen pro integrierter Absorptionseinheit). Die Reaktionsordnung in NO_2 wurde aus der Steigung einer Regressionsgeraden entsprechend Gleichung 4.3 zu $n = 1,86 (\pm 0,1)$ bestimmt.

In gleicher Weise wie für die Bildung von Nitrat wurde die Reaktionsordnung für den Verlust an OH-Gruppen anhand einer Auftragung der integrierten Absorption der Bande von 3800 bis 3690 cm^{-1} gegen die NO_2 -Konzentration bestimmt (Abbildung 4.11). Allerdings ist hierbei keine Umrechnung in eine Reaktionsrate möglich, da sich der Verlust an Oberflächen-OH-Gruppen ionenchromatographisch nicht erfassen läßt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten der Nitrat-Bildung ebenfalls als Änderung der integrierten Absorption dargestellt. Die anhand des Verlustes von OH-Gruppen an der Oberfläche ermittelte Reaktionsordnung für NO_2 ist $n_{\text{OH}} = 1,89 (\pm 0,1)$, was wiederum für eine Kinetik zweiter Ordnung spricht.

4.1.3 Mechanismus

Während der Reaktion von NO_2 mit Al_2O_3 wurde neben Nitrat (Abbildung 4.2) als Hauptprodukt adsorbiertes NO_2 (Abbildung 4.3) sowie Nitrit (Abbildung 4.2) beobachtet. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Konzentration von oberflächen-gebundenen OH-Gruppen abnahm. Ein mit diesen Beobachtungen vereinbarer Mechanismus schließt das Adsorptionsgleichgewicht zwischen gasförmigem und physisorbiertem NO_2 ein. Die im frühen Reaktionsstadium beobachtete Bande bei 1690 cm^{-1} (Abbildung 4.3) kann NO_2 zugeordnet werden, das an Oberflächen-

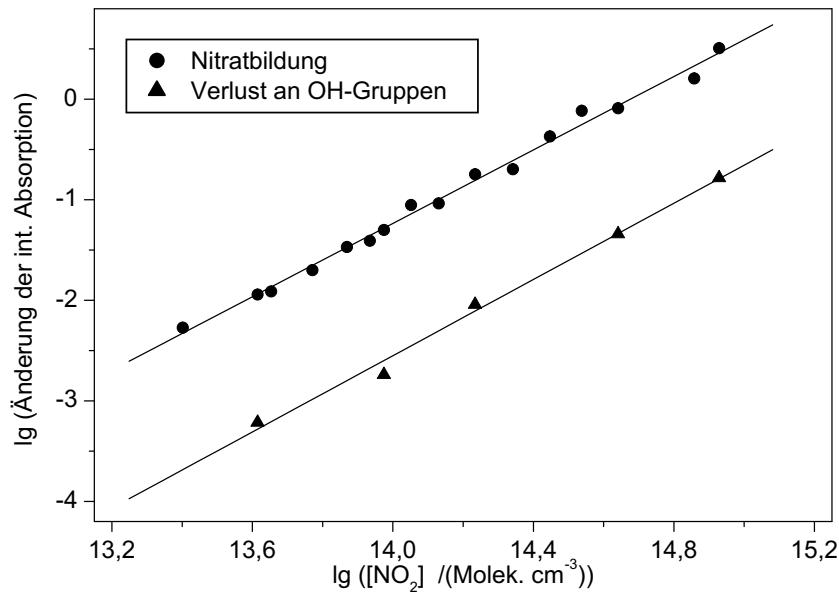
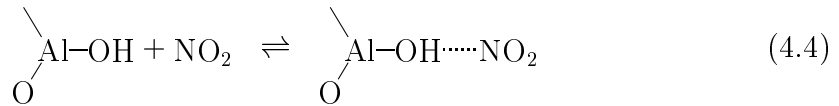
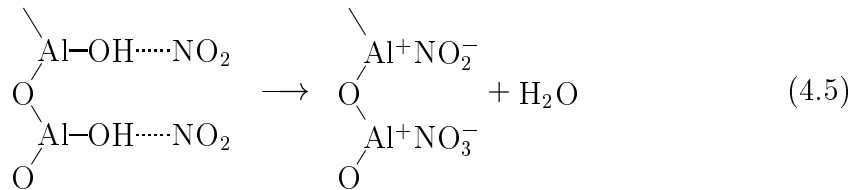


Abb. 4.11: Doppelt-logarithmische Auftragung der Änderung der integrierten Absorptionen gegen die NO_2 -Konzentration, sowohl für den Verlust an Oberflächen-OH-Gruppen, als auch für die Nitratbildung. Die Reaktionsordnung bezüglich des OH-Verlustes wurde zu $n_{\text{OH}} = 1,89 (\pm 0,1)$ bestimmt.

OH-Gruppen des γ -Aluminiumoxids angelagert ist:



Der nächste Reaktionsschritt beinhaltet die Disproportionierung zweier NO_2 -Moleküle und kann zur Bildung von oberflächenkoordinierten Nitrat- und Nitritspezies führen, was einer Reaktion zweiter Ordnung entspricht:



Entsprechend dem Vorschlag von *Parkyns* (1972) kann diese Disproportionierung auch die Bildung von intermediärem Nitrosylnitrat, NO^+NO_3^- , beinhalten und ebenso durch die Interaktion mit oberflächenadsorbiertem Wasser induziert werden. Die Nitrat- und Nitritspezies sind auf unterschiedliche Weise an der Oberfläche koordiniert, was zu den verschiedenen Absorptionsfrequenzen im spektralen Bereich von 1750 bis 1200 cm^{-1} führt. Die beobachteten sauren OH-Schwingungen (3700 bis 3300 cm^{-1}) sind somit eine Folge der adsorbierten HNO_3 , beziehungsweise HONO , welche im Gleichgewicht mit Nitrat- und Nitriten sowie adsorbiertem Wasser stehen.

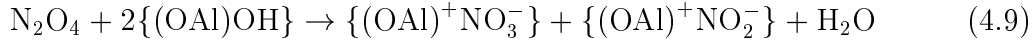
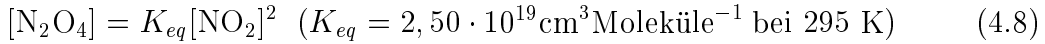




Der Rückgang der anfänglich beobachteten Nitrit-Bande (1235 cm⁻¹) kann mit einer Änderung des pH-Wertes an der Oberfläche erklärt werden, der durch den Verlust der OH-Gruppen hervorgerufen wird. Im Laufe der Reaktion nimmt die Anzahldichte der {(OAl)OH}-Plätze ab und als Folge davon wird Gleichgewicht (4.7) auf die rechte Seite verschoben, was zum Übergang von HONO (pK_s = 3,29) in die Gasphase führt. Im Gegensatz dazu verbleibt die „klebrige“, entsprechend Gleichgewicht (4.6) gebildete, Salpetersäure auf der Oberfläche, zumal das Gleichgewicht auch bei niedrigeren pH-Werten durch die stärkere Säurewirkung der HNO₃ (pK_s = -1,44) weiter auf der linken Seite liegt.

Außerdem gibt es die Möglichkeit von Folgereaktionen der Salpetrigen Säure, zum Beispiel einer Disproportionierung zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid (NO) (*Nelli und Rocelle*, 1996; *Lee et al.*, 1998; *Underwood et al.*, 1999). Mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau war jedoch keine Analyse der Gasphasenprodukte möglich, sodaß zum Auftreten dieser Folgereaktionen keine Aussage gemacht werden kann.

Eine andere denkbare Erklärung für die beobachtete Kinetik zweiter Ordnung ist, daß die eigentliche reaktive Spezies nicht NO₂, sondern sein Dimeres, N₂O₄, ist, mit welchem sich das NO₂ in der Gasphase im Gleichgewicht befindet:



Entsprechende Vorschläge wurden für die Reaktion von NO₂ an NaCl von *Vogt und Finlayson-Pitts* (1994) und *Langer et al.* (1997) gemacht. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden drei Experimente bei erhöhter Temperatur (363 K) durchgeführt, denn die Gleichgewichtslage ist stark temperaturabhängig, sodaß der N₂O₄-Anteil, der bei 299 K noch 1,2 · 10⁻²% beträgt (für [NO₂] = 5 · 10¹⁴ Moleküle cm⁻³) auf 2 · 10⁻⁴% bei 363 K fällt (*NASA*, 1997). Es wurde jedoch nur eine leichte Abnahme der Reaktionsrate beobachtet (Tabelle 4.2 und Abbildung 4.10). Es kann somit ausgeschlossen werden, daß Gasphasen-N₂O₄ die reaktive Spezies ist.

4.1.4 Kinetische Ergebnisse

Um die Reaktionsrate d{NO₃⁻}/dt als reaktiven Aufnahmekoeffizienten zu quantifizieren, wurde nach der Reaktion die Gesamtmenge an gebildetem Nitrat auf der Probe ionenchromatographisch bestimmt. Wie bereits in der Literatur für DRIFTS-Untersuchungen der Nitratbildung auf NaCl beschrieben (*Vogt und Finlayson-Pitts*, 1994; *Langer et al.*, 1997) wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Nitrat-Konzentration auf der Oberfläche {NO₃⁻} und der integrierten Absorption der Nitrat-ν₃-Bande gefunden:

$$(\text{integrierte Absorption } \nu_3) \cdot f = \{\text{NO}_3^-\} \quad (4.10)$$

Der Faktor *f* wurde dabei als Verhältnis der integrierten Absorption der Nitratbande des letzten aufgenommenen Spektrums und der Gesamtzahl der Nitrationen

auf der Probe berechnet. Der Umrechnungsfaktor erwies sich als unabhängig von der NO_2 -Konzentration und der Reaktionszeit[†]. Ein Wert von $f = 1,9 (\pm 0,2) \cdot 10^{16}$ (Ionen pro integrierter Absorptionseinheit) wurde berechnet.

Die Experimente wurden dabei so ausgeführt, daß die gesamte Probe der gleichen Konzentration an reaktiven Gasen ausgesetzt war. Im Falle von NO_2 haben wenigstens 96% des in die Zelle eintretenden Gases diese ohne zu reagieren wieder verlassen.

Aus den Ergebnissen der IC-Untersuchungen und aus der spezifischen BET-Oberfläche des Aluminiumoxids ($A_s = 10,15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ließ sich berechnen, daß eine gesättigte Probe eine Oberflächennitratkonzentration von $2,3 \cdot 10^{18} \text{ Ionen m}^{-2}$ hat. Diese Konzentration ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Underwood et al.* (1999) ($(1,5-2) \cdot 10^{18} \text{ Ionen m}^{-2}$) sowie dem Wert von $1,3 \cdot 10^{18} \text{ Ionen m}^{-2}$, der aus den Ergebnissen von *Judeikis et al.* (1979) berechnet werden kann. Unter der Annahme, daß ein Nitrat-Ion eine Fläche von $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ bedeckt, ergibt sich daraus, daß die Aluminiumoxidoberfläche gegen Ende der Reaktion zu etwa 30% mit Nitrat bedeckt ist.

Ein in der atmosphärischen Chemie häufig gebrauchter Parameter, um die Kinetik einer heterogenen Reaktion zu beschreiben, ist der Aufnahme- („Uptake-“) Koeffizient γ . Dieser Koeffizient ist als Quotient aus der Anzahl der reaktiven Stöße (also der Stöße, die zu einem Verlust aus der Gasphase führen), $(dN(\text{NO}_2)/dt)$, und der Gesamtzahl der Stöße mit der Oberfläche Z definiert.

$$\gamma = (dN(\text{NO}_2)/dt)/Z \quad (4.11)$$

Die Anzahl der reaktiven Kollisionen kann dabei aus der Bildungsrate der Reaktionsprodukte abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Kinetik zweiter Ordnung und des vorgeschlagenen Mechanismus' (Gleichung 4.5), kann man davon ausgehen, daß die Verlustrate von NO_2 aus der Gasphase doppelt so hoch ist wie die Nitratbildungsrate (weiterhin wird dafür angenommen, daß keine Oxidation des gebildeten Nitrits zu Nitrat stattfindet). Die Gesamtzahl der Stöße mit der Oberfläche kann nach der kinetischen Gastheorie berechnet werden:

$$Z = \frac{1}{4} A [G] \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_G}} \quad (4.12)$$

wobei A die absolute Probenoberfläche, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur des Gases, $[G]$ die Konzentration und M_G die Molmasse der Gasphasen-Spezies ist. Im Falle einer langsamen Reaktion wie der von NO_2 mit Aluminiumoxid und insbesondere, wenn das Gas durch das Pulver hindurchgepumpt wird, kann man als absolute Oberfläche der Probe die gesamte BET-Oberfläche annehmen. In anderen Fällen kann man die zugängliche Probenoberfläche, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, durch ein Diffusionsmodell abschätzen.

Der Aufnahmekoeffizient sollte für Reaktionen erster Ordnung unabhängig von der Konzentration sein. Die Kinetik zweiter Ordnung in NO_2 hingegen führt zu einer Abhängigkeit: im Konzentrationsbereich dieser Arbeit ($[\text{NO}_2] = 1,0 \cdot 10^{13}$ bis

[†]Der Umrechnungsfaktor ist aber abhängig von dem verwendeten Mineralstaub. Die ermittelten Werte sind in den Tabellen in Abschnitt 8.4 angegeben.

$8,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm^{-3}) verändert sich der Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 1,3 \cdot 10^{-9}$ zu $2,6 \cdot 10^{-8}$ (Tabelle 4.2 und Abbildung 4.12).

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der selben Größenordnung wie die kürzlich von *Underwood et al.* (1999) veröffentlichten, die aber keine Konzentrationsabhängigkeit beobachteten. Dies mag durch den Umstand erklärt werden, daß *Underwood et al.* (1999) nur für zwei NO_2 -Konzentrationen im Konzentrationsbereich der vorliegenden Arbeit den Aufnahmekoeffizienten bestimmt haben.

Für die Berechnung des Aufnahmekoeffizienten wurde in der vorliegenden Arbeit für die Reaktion mit NO_2 mit Aluminiumoxid die BET-Oberfläche der Probe herangezogen. Diese Berechnungsgrundlage ist — im Gegensatz zu den schnelleren Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 — zu rechtfertigen, weil NO_2 nur langsam mit der Oberfläche reagiert und somit Zeit hat, in die Poren des Pulvers einzudringen. Weiterhin wurde das NO_2 durch das Pulver hindurch gepumpt, was ebenfalls den Zugang zur gesamten Oberfläche erleichterte. Diese Reaktion ist ebenfalls von *Judeikis et al.* (1979) in einem Strömungsreaktor untersucht worden. Für die dort beschriebene Bestimmung der Gas/Wand-Kollisionseffektivität wurde ein Wert von $> 1 \cdot 10^{-4}$ unter Verwendung der geometrischen Proportionen des Reaktors berechnet. Die Gas/Wand-Kollisionseffektivität von *Judeikis et al.* (1979) kann somit mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht direkt verglichen werden.

Tabelle 4.2: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2$: Berechnung des Aufnahmekoeffizienten. Weitere Meßwerte zu dieser Reaktion sind in Tabelle 8.3, Seite 76 angegeben.

Konzentr.	Reaktionsrate			Stoßzahl	Aufn.-Koeff.
$[\text{NO}_2]$ / 10^{13} cm^{-3}	$d(\text{Abs}_{\nu_3})/dt$ / min^{-1}	$d\{\text{NO}_3^-\}/dt$ / 10^{12} s^{-1}	$d(N_{\text{NO}_2})/dt$ / 10^{12} s^{-1}	Z_{NO_2} / 10^{21} s^{-1}	γ_{NO_2} / 10^{-9}
Experimente bei Zimmertemperatur (295 K):					
1,2	0,0021	0,7	1,4	1,11	1,26
2,5	0,0053	1,7	3,4	2,31	1,47
4,1	0,0114	3,6	7,2	3,77	1,92
4,5	0,0123	3,9	7,8	4,12	1,89
5,9	0,0235	7,4	14,8	5,41	2,75
7,4	0,0333	10,6	21,2	6,42	3,29
8,6	0,0427	13,6	27,2	7,88	3,44
9,4	0,0501	15,9	31,8	8,64	3,68
11,3	0,0886	28,1	56,2	10,33	5,45
13,5	0,1005	31,9	63,8	12,37	5,16
17,1	0,1795	57,0	114,0	15,71	7,26
23,0	0,2436	77,3	154,6	21,08	7,34
28,0	0,4540	144,1	288,2	25,66	11,23
34,5	0,7679	243,8	487,6	31,60	15,43
43,8	0,8136	258,3	516,6	40,09	12,84
84,9	3,2441	1030,0	2060,0	77,77	26,48
Experimente bei erhöhter Temperatur (363 K):					
7,3	0,0343	10,8	21,6	7,46	2,90
17,7	0,1430	45,0	90,0	18,10	4,98
41,8	0,6511	204,7	409,4	42,70	9,58

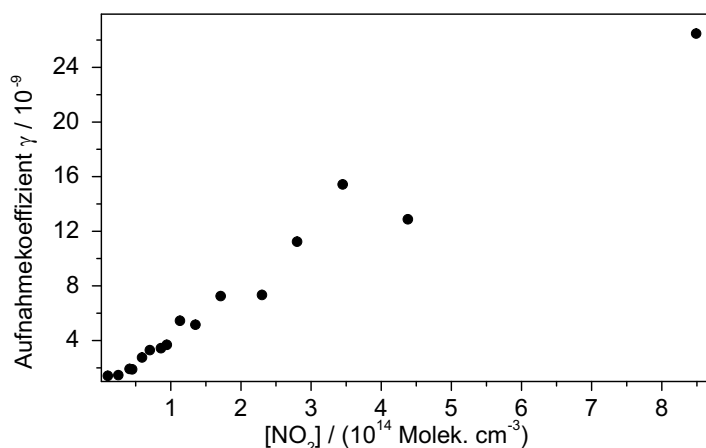


Abb. 4.12: Aufnahmekoeffizient für die Reaktion von Aluminiumoxid mit NO_2 als Funktion von $[\text{NO}_2]$.

5 Ergebnisse und Diskussion der Reaktionen von HNO_3 und N_2O_5

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die die Untersuchung der Reaktion von HNO_3 und N_2O_5 an verschiedenen Modellsubstanzen erbrachten, beschrieben und diskutiert. Die Interpretation der Spektren und die Methoden zur quantitativen Auswertung sind im Rahmen der Ergebnisse der Reaktionen mit NO_2 (Kapitel 4) bereits besprochen worden.

Die in diesem Kapitel behandelten Reaktionen sind zu schnell, als daß der Trägergasstrom durch die Probe geleitet werden könnte. Statt dessen wird der in Abbildung 2.4 gezeigte Aufbau verwendet, bei dem die reaktiven Gase nur über die Probe strömen. Damit ergibt sich die Frage, wie tief die Gase in den Probenkörper eindringen. Dieses Problem wird im Abschnitt 3.1 behandelt werden. Die Proben selbst wurden, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, als dünne Schicht auf einem Glasplättchen vermessen.

5.1 Reaktionen mit HNO_3

Die während der Reaktion mit HNO_3 aufgenommenen Spektren zeigten die gleichen Hauptmerkmale wie die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Spektren aus der NO_2 -Reaktion: die intensive Absorption der aufgespaltenen Nitrat- ν_3 -Bande im Bereich von 1570 bis 1250 cm^{-1} , die Nitrat- $(\nu_1 + \nu_3)$ -Kombinationsschwingung bei 2343 cm^{-1} , den Verlust von OH-Gruppen an der Oberfläche bei 3745 und 3722 cm^{-1} sowie die wachsende Absorption saurer OH-Gruppen. Es zeigten sich allerdings Unterschiede in der relativen Intensität der verschiedenen Nitrat-Banden. Die Nitrit-Bande bei 1235 cm^{-1} wurde nicht beobachtet.

Das kinetische Verhalten ähnelte ebenfalls dem beim NO_2 beobachteten Verhalten: Die integrierte Absorption der Nitratbande, und damit die Anzahl der Nitrationen auf der Probe, nahm zu Anfang der Reaktion gleichmäßig zu, um dann mit zunehmender Belegung abzunehmen und letztlich in die Sättigung zu gehen. Im Unterschied zu NO_2 folgten jedoch sämtliche Reaktionen mit HNO_3 einer Kinetik erster Ordnung und hatten höhere Reaktionsraten.

5.1.1 Reaktion von Al_2O_3 mit HNO_3

Die Reaktion von Al_2O_3 mit HNO_3 wurde genutzt, um die Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen zu entwickeln. Die ersten Versuche wurden auf einem Messingzylinder als Träger für die Aluminiumoxidschicht durchgeführt. In den beobachteten Spektren zeigten sich keine qualitativen Unterschiede zu Spektren, bei

denen die HNO_3 durch eine größere Menge (100 mg) Pulver gepumpt wurde. Die späteren Messungen wurden dann, wie auch für alle anderen untersuchten Reaktionen, mit Hilfe von Glasplättchen als Probenträger durchgeführt. Ein Beispiel für die während der Reaktion von Al_2O_3 mit HNO_3 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.1 zusammen mit der Entwicklung der Nitrat-Bande gezeigt. Es wird die gleiche Endabsorption wie für die NO_2 -Reaktion erreicht, was derselben Nitrat-Belegung auf der Oberfläche entspricht.

Die quantitative Auswertung beider Präparationsmethoden ergab die gleichen Ergebnisse. Die geringere Oberfläche des Messingzylinders führte aber zu einem anderen Umrechnungsfaktor f zwischen der integrierten Absorption und der Nitrat-Konzentration auf der Oberfläche. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 8.4 angegeben. Die doppelt-logarithmische Auftragung der Reaktionsraten gegen die HNO_3 -Konzentration (Abbildung 5.2) ergab eine Reaktionsordnung von $n = 1,01 (\pm 0,12)$; der auf Grundlage der geometrischen Probenoberfläche berechnete Aufnahmekoeffizient betrug $\gamma_{\text{geom}} = 7,70 \cdot 10^{-3}$.

Es wurden ebenfalls Experimente in der Knudsenzelle durchgeführt, um die Bildung von möglichen Gasphasen-Produkten zu untersuchen. Beim Öffnen des Stempels sieht man zusammen mit der Aufnahme der HNO_3 durch die nun zugängliche Probe die Freisetzung von Wasser (Abbildung 5.3). Abgesehen von H_2O konnten keine weiteren Gasphasen-Produkte nachgewiesen werden.

5.1.2 Reaktion von Sahara-Staub mit HNO_3

Ein Beispiel für die während der Reaktion von Sahara-Staub mit HNO_3 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.4 zusammen mit der Entwicklung der Nitrat-Bande gezeigt. Die Spektren entsprechen qualitativ den Al_2O_3 -Spektren, es gibt jedoch Unterschiede in der relativen Bandenintensität. Ebenso wurde eine höhere Endabsorption gefunden.

Diese Reaktion wurde genutzt, um einen Vergleich durchzuführen zwischen der in der DRIFTS-Zelle bestimmten Reaktionsrate der Nitratbildung auf der Oberfläche und der entsprechenden Verlustrate an HNO_3 aus der Gasphase, wie sie die Knudsenzelle liefert. Um die unterschiedliche Größe der reaktiven Oberflächen auszugleichen, wurden beide Reaktionsraten auf die geometrische Oberfläche normiert. Die Schichtdicke war dabei in beiden Zellen so groß, daß keine Schichtdickenabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten mehr zu erwarten war (vergleiche Abschnitt 3.1). Wie in Abbildung 5.5 gezeigt, ergaben die beiden experimentellen Methoden die gleichen Reaktionsraten. Die Reaktionsordnung wurde zu $n = 1,01 (\pm 0,10)$, der Aufnahmekoeffizient zu $\gamma_{\text{geom}} = 5,44 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Die entsprechenden Meßwerte sind in Tabelle 8.5 wiedergegeben.

Bei den Knudsenzell-Experimenten wurde keine Freisetzung von Wasser während der Reaktion beobachtet. In diesem Punkt unterscheiden sich die Ergebnisse von Sahara-Staub von denen auf Aluminiumoxid. Eine mögliche Erklärung ist der hohe Aufnahmekoeffizient von Wasser auf Sahara-Staub ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,040$; siehe Abschnitt 5.3). Es ist somit denkbar, daß das gebildete Reaktionswasser nicht oder erst mit Verzögerung von der Stauboberfläche desorbiert.

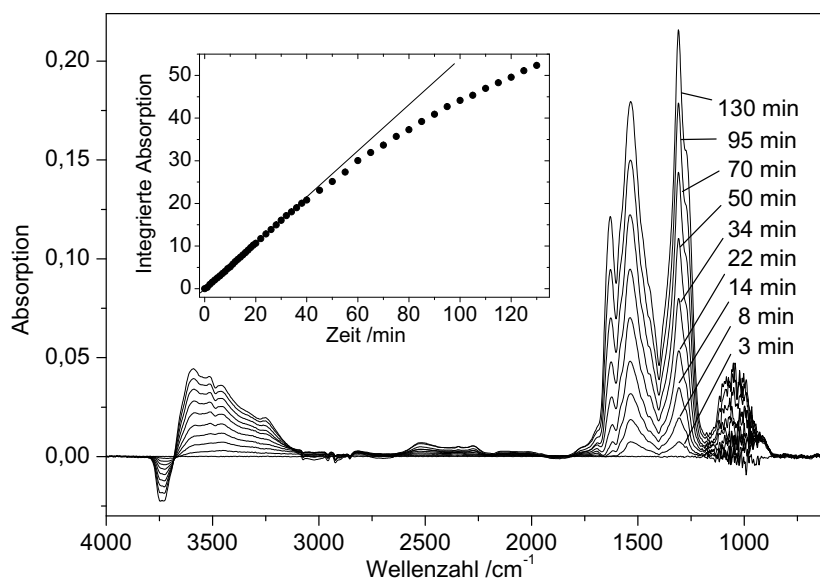


Abb. 5.1: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$: Absorptionsspektren, aufgenommen während der Reaktion von HNO_3 ($[\text{HNO}_3] = 1,43 \cdot 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) mit Aluminiumoxid nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung des Integrals der Nitratbande ($1600 - 1240 \text{ cm}^{-1}$). Die Nitratbildung beginnt mit annähernd konstanter Rate und geht im späteren Reaktionsverlauf in die Sättigung.

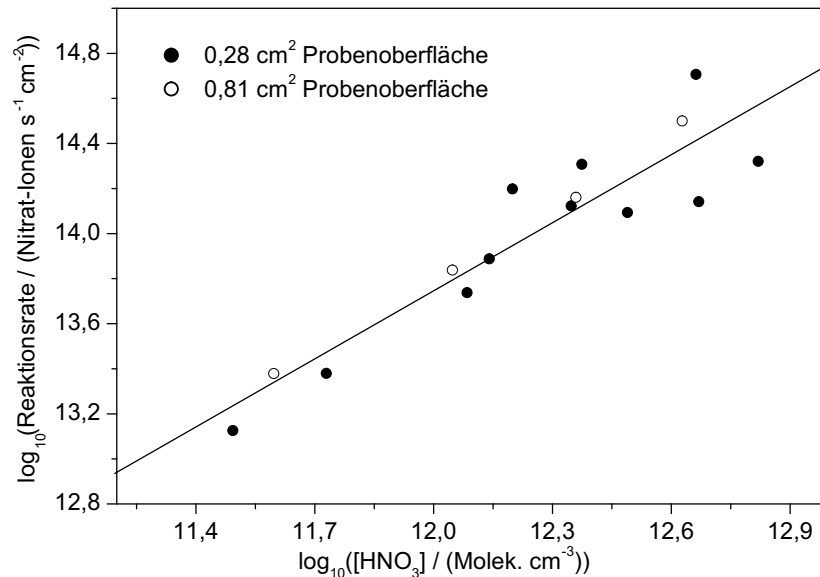


Abb. 5.2: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$: Doppelt-logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate auf Al_2O_3 gegen $[\text{HNO}_3]$. Die durch die gefüllten Kreise wiedergegebenen Experimente wurden mit einem Messingzylinder als Probenträger durchgeführt, die offenen Kreise zeigen die Ergebnisse von Versuchen mit einer Glasplatte als Träger. Die Reaktionsordnung wurde aus beiden Versuchsreihen aus der Steigung einer Regressionsgerade entsprechend Gleichung 4.3 zu $n = 1,01 (\pm 0,12)$ bestimmt.

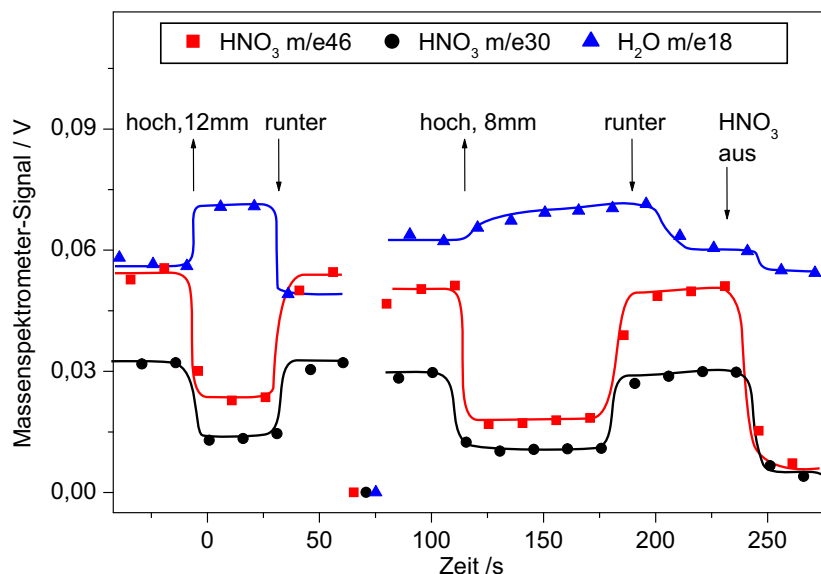


Abb. 5.3: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$: Dieses Knudsenzell-Experiment zeigt die Aufnahme von HNO_3 auf Aluminiumoxid bei zwei verschiedenen Auslaß-Öffnungen entsprechend verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wird Wasser beobachtet.

5.1.3 Reaktion von Arizona-Staub mit HNO_3

Ein Beispiel für die während der Reaktion von Arizona-Staub mit HNO_3 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Es ist auffallend, daß die absolute Intensität der Produktbanden deutlich geringer ist als beim Aluminiumoxid und insbesondere beim Sahara-Staub, was das schlechtere Signal- zu Rauschverhältnis in den Spektren erklärt. Entsprechend ist auch die integrierte Absorption der Nitrat-Bande bei gesättigter Oberfläche um etwa den Faktor 10 kleiner. Daraus auf eine geringere Reaktivität des Arizona-Staubes zu schließen, wäre jedoch falsch; tatsächlich zeigen die Ergebnisse der Ionenchromatographie vergleichbare Nitratmengen wie auf den anderen Oberflächen. Es handelt sich also nur um eine schlechtere Empfindlichkeit der DRIFT-Spektroskopie auf diesen Oberflächen (vergleiche Abschnitt 2.1.2), das heißt, die gleiche Menge Nitrat hat auf Sahara-Staub eine deutlich stärkere Absorption als auf Arizona-Staub, was sich auch im Umrechnungsfaktor f widerspiegelt (Tabelle 8.6). Die Reaktionsordnung wurde zu $n = 0,85 (\pm 0,21)$ bestimmt; der Aufnahmekoeffizient betrug $\gamma_{\text{geom}} = 1,63 \cdot 10^{-2}$.

5.1.4 Reaktion von Gobi-Staub mit HNO_3

Ein Beispiel für die während der Reaktion von Gobi-Staub mit HNO_3 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Der Absorptionsquerschnitt für Nitrat ist noch geringer als auf Arizona-Staub. Die zeitliche Entwicklung der Nitrat-Bande zeigte eine Besonderheit; nach dem ersten linearen Anstieg, der den Beobachtungen auf den anderen Modellsubstanzen entspricht, zeigt sich bei größerer Oberflächen-Belegung ein weiterer Bereich mit konstanter Reaktionsrate. Dies

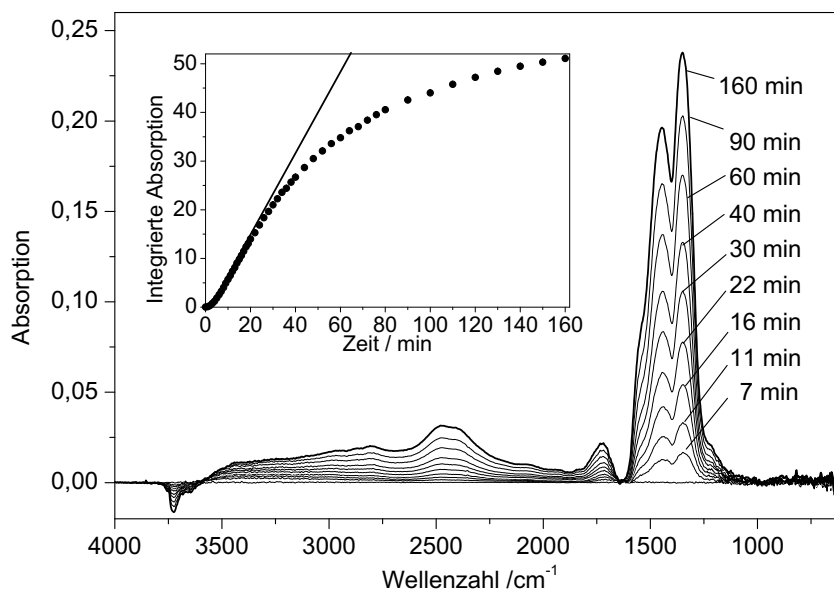


Abb. 5.4: Sahara-Staub + HNO_3 : Absorptionsspektren, die während der Reaktion von HNO_3 ($[\text{HNO}_3] = 7,30 \cdot 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) an Sahara-Staub nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung des Integrals der Nitratbande ($1600 - 1240 \text{ cm}^{-1}$). Die Nitratbildung beginnt mit annähernd konstanter Rate und geht im späteren Reaktionsverlauf in die Sättigung.

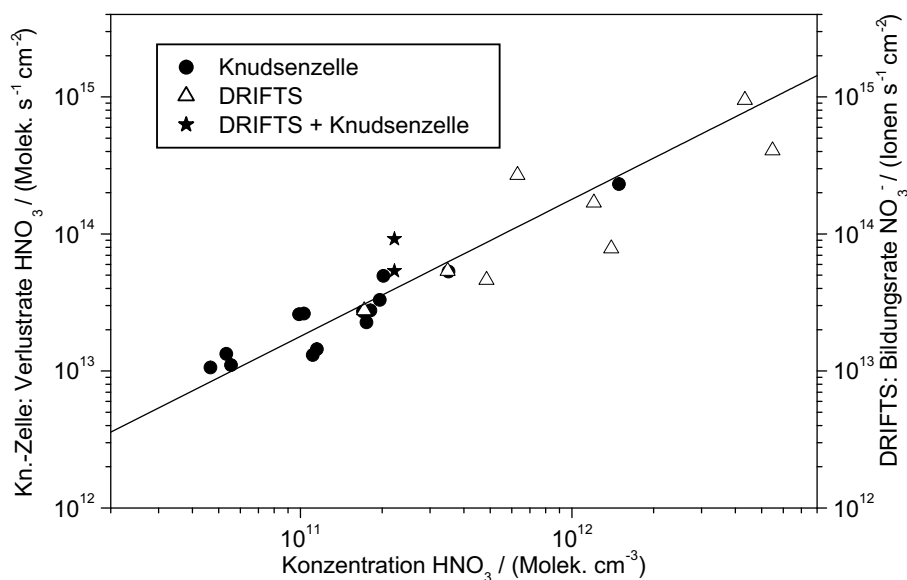


Abb. 5.5: Sahara-Staub + HNO_3 : Doppelt-logarithmische Auftragung der Nitratbildungsrate (DRIFTS) auf Sahara-Staub gegen $[\text{HNO}_3]$ sowie der Verlustrate an HNO_3 aus der Gasphase (Knudsenzelle). Die Ergebnisse beider Methoden stimmen gut überein; die Steigung einer Regressionsgerade entsprechend Gleichung 4.3 ergibt eine Reaktionsordnung von $n = 1,01 (\pm 0,10)$. Die mit einem Stern gekennzeichneten Proben wurden nacheinander in der DRIFTS-Zelle und in der Knudsenzelle vermessen.

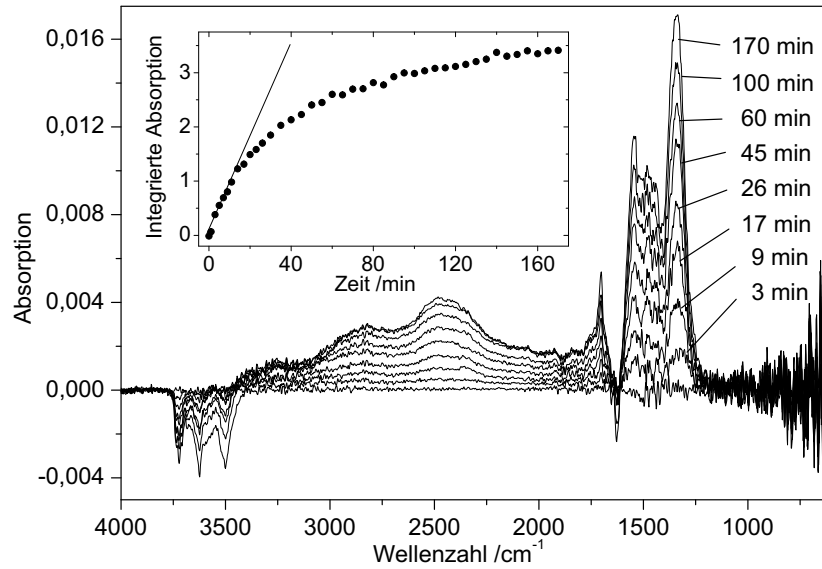


Abb. 5.6: Arizona-Staub + HNO_3 : Absorptionsspektren, die während der Reaktion von HNO_3 ($[\text{HNO}_3] = 7,77 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) an Arizona-Staub aufgenommen wurden. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung des Integrals der Nitratbande (1610 – 1220 cm^{-1}).

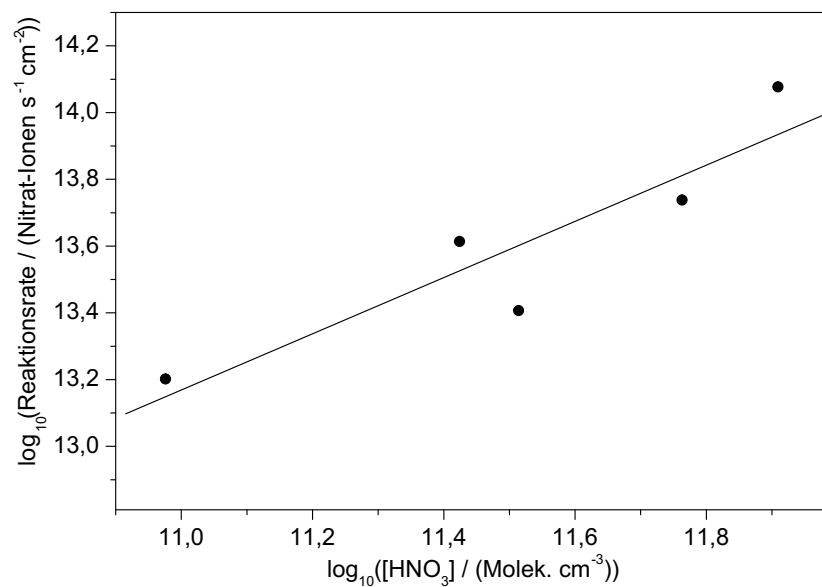


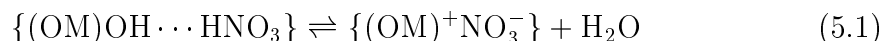
Abb. 5.7: Arizona-Staub + HNO_3 : Doppelt logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate auf Arizona-Staub gegen $[\text{HNO}_3]$. Die Reaktionsordnung wurde aus der Steigung einer Regressionsgerade entsprechend Gleichung 4.3 zu $n = 0,85 (\pm 0,21)$ bestimmt.

kann so interpretiert werden, daß es noch eine zweite Sorte reaktiver Oberflächenplätze mit geringerer Reaktivität gab, die aber noch in ausreichendem Maß zur Verfügung standen, um die Näherung einer konstanten Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze zuzulassen (vergleiche Abschnitt 4.1.2). Für die Bestimmung der Reaktionsordnung wurde die erste Reaktionsrate herangezogen, die genau wie bei den anderen betrachteten Reaktionssystemen bis zu einer Oberflächenbelegung von ca. 30 % galt. Es ergab sich eine Reaktionsordnung von $n = 0,94 (\pm 0,12)$ (Abbildung 5.9). Der Aufnahmekoeffizient betrug $\gamma_{\text{geom}} = 1,08 \cdot 10^{-2}$ für die Anfangsphase und fiel auf $\gamma_{\text{geom}} = 1,91 \cdot 10^{-3}$ für die zweite Phase der Reaktion (Messwerte siehe Tabellen 8.7 und 8.8).

5.1.5 Mechanismus der Reaktionen mit HNO_3

Bei allen Experimente mit HNO_3 wurden unabhängig von der Modells substanz dieselben Reaktionsprodukte beobachtet: die Bildung von Nitrat und Wasser sowie der Verlust an freien OH-Gruppen auf der Oberfläche. Weiterhin folgten alle Reaktionen einer Kinetik erster Ordnung.

Diese Ergebnisse können als Reaktion der HNO_3 mit Oberflächen-OH-Gruppen interpretiert werden:



Dabei steht M für ein Atom an der Oberfläche des Kristallgitters ($\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$). Die Frage, ob HNO_3 direkt aus der Gasphase oder nach Physisorption und Lösung in oberflächenadsorbiertem Wasser reagiert, kann anhand dieser Experimente nicht beantwortet werden. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit zeigen *Davies und Cox* (1998) jedoch, daß die Reaktion von HNO_3 mit NaCl über die Dissoziation in Gegenwart von oberflächenadsorbiertem Wasser läuft.

5.2 Reaktionen mit N_2O_5

Die Reaktion mit N_2O_5 wurde an den Modells substanz Al_2O_3 und Sahara-Staub untersucht. Die DRIFT-Spektren zeigten die gleichen Hauptmerkmale wie die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Spektren von HNO_3 : die intensive Absorption der aufgespaltenen Nitrat- ν_3 -Bande im Bereich von 1570 bis 1250 cm^{-1} , die Nitrat- $(\nu_1 + \nu_3)$ -Kombinationsschwingung bei 2343 cm^{-1} , den Verlust von OH-Gruppen an der Oberfläche bei 3745 und 3722 cm^{-1} sowie die wachsende Absorption saurer OH-Gruppen. Ein Erhitzen einer reagierten Probe auf 470 K führte zu keiner Verringerung der Absorption der Nitratbanden. Die Nitrierung ist somit wie bei den Reaktionen mit NO_2 und HNO_3 irreversibel.

Das kinetische Verhalten entsprach ebenfalls dem beim HNO_3 beobachteten Verhalten. Die Reaktionen mit N_2O_5 folgten einer Kinetik erster Ordnung.

5.2.1 Reaktion von Al_2O_3 mit N_2O_5

Ein Beispiel für die während der Reaktion von Al_2O_3 mit N_2O_5 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.10 zusammen mit der Entwicklung der Nitrat-

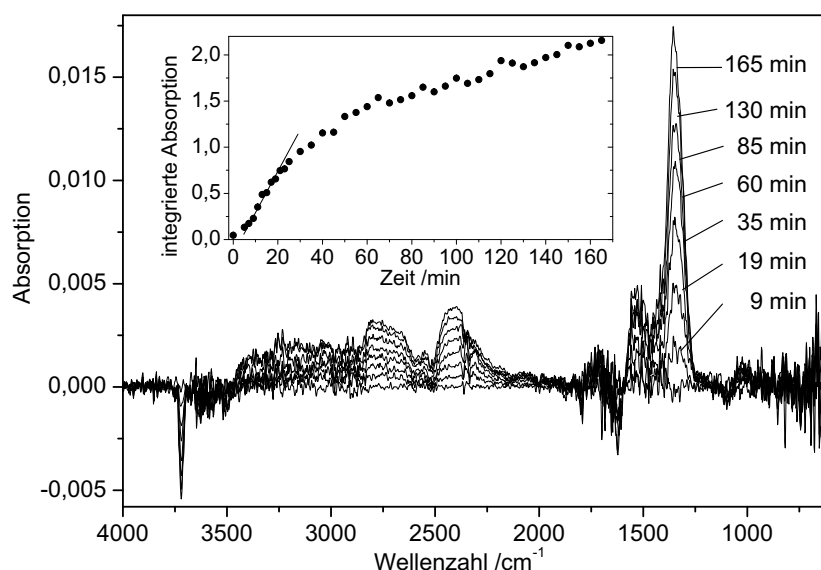


Abb. 5.8: Gobi-Staub + HNO_3 : Absorptionsspektren, die während der Reaktion von HNO_3 ($[HNO_3] = 7,87 \cdot 10^{11}$ Moleküle cm^{-3}) mit Gobi-Staub nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen wurden. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung des Integrals der Nitratbande (1600 – 1240 cm^{-1}). Die Nitratbildung beginnt mit annähernd konstanter Rate. Nach etwa 40 min sinkt die Bildungsrate auf einen zweiten, wiederum konstanten Wert. Das abgebildete Experiment wurde beendet, bevor Sättigungserscheinungen sichtbar wurden.

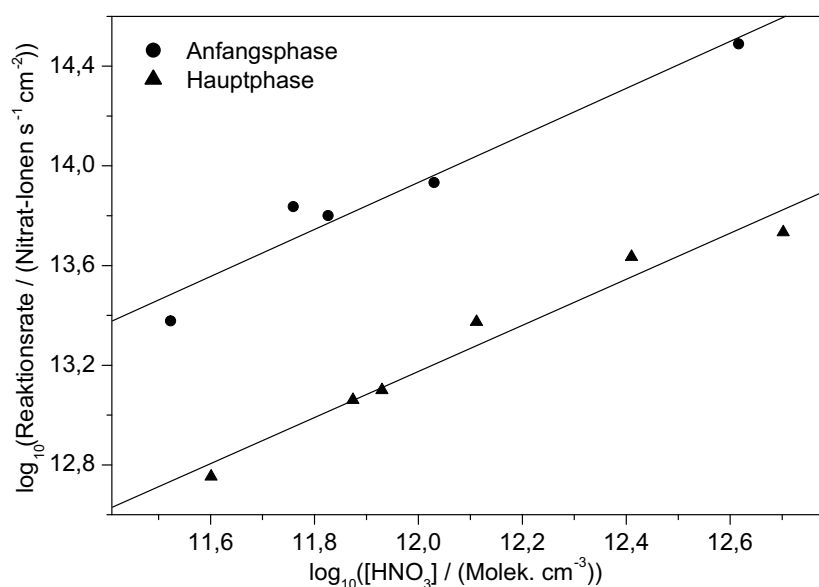


Abb. 5.9: Gobi-Staub + HNO_3 : Doppelt-logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate auf Gobi-Staub gegen $[HNO_3]$. Die Reaktionsordnung wurde aus der Steigung einer Regressionsgeraden entsprechend Gleichung 4.3 für die Anfangsphase der Reaktion zu $n = 0,94 (\pm 0,12)$ und für die Hauptphase zu $n = 0,92 (\pm 0,09)$ bestimmt.

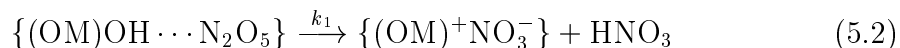
Bande gezeigt. Die Bestimmung der Reaktionsrate in Abbildung 5.11 ergab eine Reaktionsordnung von $n = 1,00 (\pm 0,06)$. Der auf Grundlage der geometrischen Probenoberfläche berechnete Aufnahmekoeffizient betrug $\gamma_{\text{geom}} = 6,40 \cdot 10^{-3}$ (zur Berechnung des „wahren“ Aufnahmekoeffizienten siehe Abschnitt 3.1 und Tabelle 5.4). Die Meßwerte sind in Tabelle 8.9 angegeben.

5.2.2 Reaktion von Sahara-Staub mit N_2O_5

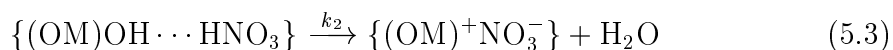
Ein Beispiel für die während der Reaktion von Sahara-Staub mit N_2O_5 aufgenommenen DRIFT-Spektren ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Die Reaktionsordnung wurde zu $n = 0,97 (\pm 0,08)$ bestimmt (Abbildung 5.13). Der auf Grundlage der geometrischen Probenoberfläche berechnete Aufnahmekoeffizient betrug $\gamma_{\text{geom}} = 9,12 \cdot 10^{-3}$. Die Berechnung des „wahren“ Aufnahmekoeffizienten ist in Abschnitt 3.1 und Tabelle 5.2 gezeigt. Die entsprechenden Meßwerte sind wiederum im Tabellenteil angegeben (Tabelle 8.10).

5.2.3 Mechanismus der Reaktionen mit N_2O_5

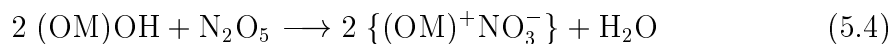
Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Reaktion von N_2O_5 kann analog der Vorschläge für HNO_3 und NO_2 mit einem Angriff an den Oberflächen-OH-Gruppen beginnen:



(mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$). Da in der Knudsenzellen-Experimenten keine HNO_3 in der Gasphase beobachtet werden konnte, kann man davon ausgehen, daß die freiwerdende Salpetersäure auf der Oberfläche verbleibt und auf gleiche Weise wie für die direkte Reaktion mit HNO_3 gezeigt wurde weiter reagiert (vergleiche Gleichung 5.1):



In der Summe reagiert so ein N_2O_5 -Molekül mit zwei OH-Gruppen und bildet zwei Nitrat-Ionen und ein Wassermolekül.



5.2.4 Kinetik der Reaktionen mit N_2O_5

Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Kinetik erster Ordnung (Abbildung 5.11), wie die folgende Betrachtung zeigt.

In beiden Reaktionsschritten (5.2 und 5.3) wird Nitrat gebildet, die Bildungsrate ergibt sich somit nach:

$$d\{\text{NO}_3^-\}/dt = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]\{\text{OMOH}\} + k_2\{\text{HNO}_3\}\{\text{OMOH}\} \quad (5.5)$$

Die HNO_3 -Bildungsrate wird ebenfalls durch beide Reaktionsschritte bestimmt. Bei schneller Abreaktion der gebildeten Salpetersäure bleibt die HNO_3 -Konzentration auf der Oberfläche während des Experiments näherungsweise konstant.

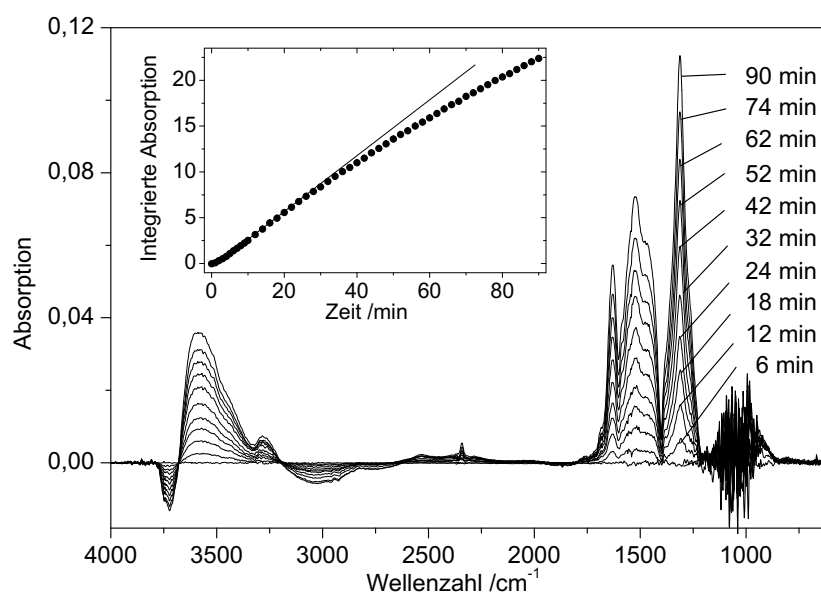


Abb. 5.10: $Al_2O_3 + N_2O_5$: Absorptionsspektren, aufgenommen während der Reaktion von N_2O_5 ($[N_2O_5] = 9,27 \cdot 10^{11}$ Moleküle cm^{-3}) mit Aluminiumoxid nach verschiedenen Reaktionszeiten.

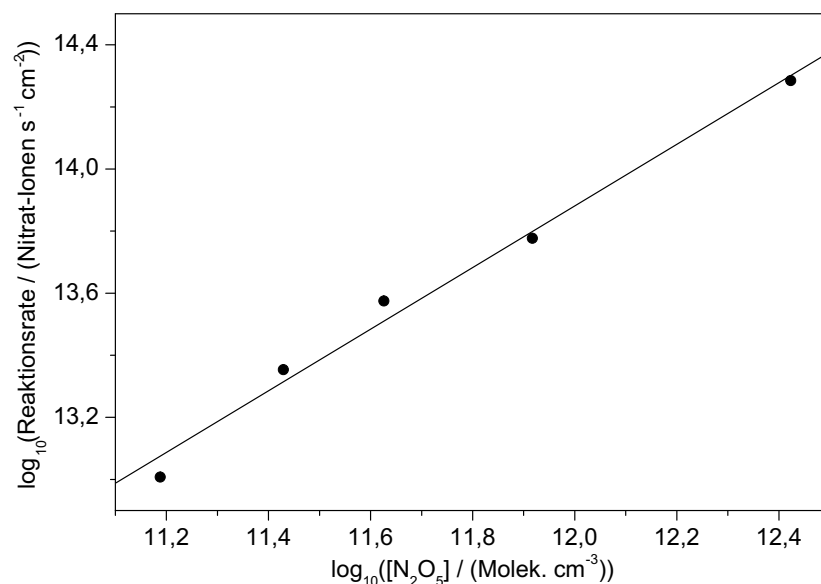


Abb. 5.11: : $Al_2O_3 + N_2O_5$: Doppelt-logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate auf Al_2O_3 gegen $[N_2O_5]$. Die Bildungsrate ist in Ionen s^{-1} angegeben und wurde aus der integrierten Absorption der Nitratbanden berechnet mit einem Umrechnungsfaktor von $f = 9,79 \cdot 10^{15}$ Ionen pro integrierter Absorptionseinheit. Die Reaktionsordnung wurde aus der Steigung einer Regressionsgeraden entsprechend Gleichung 4.3 zu $n = 1,00 (\pm 0,06)$ bestimmt.

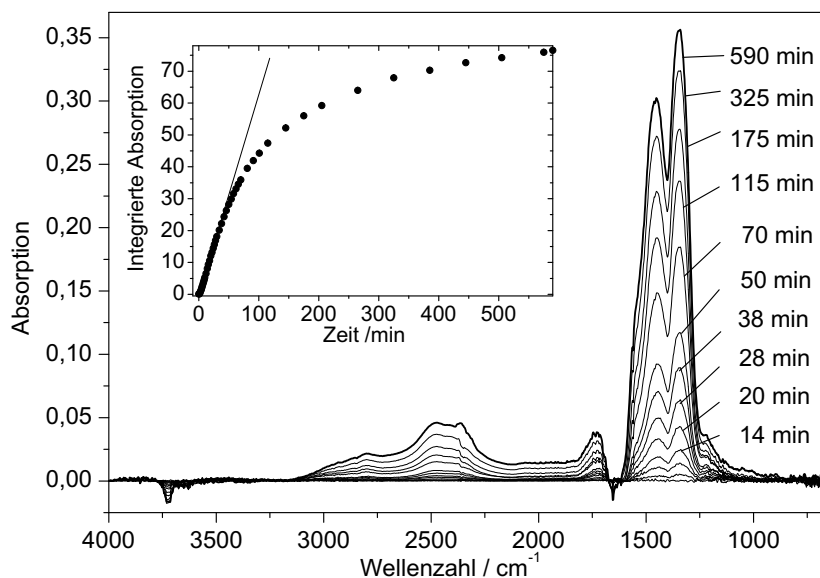


Abb. 5.12: Sahara-Staub + N_2O_5 : Absorptionsspektren, die während der Reaktion von N_2O_5 ($[\text{N}_2\text{O}_5] = 1,69 \cdot 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) an Sahara-Staub aufgenommen wurden. Die eingefügte Graphik zeigt die zeitliche Entwicklung des Integrals der Nitratbande ($1600 - 1240 \text{ cm}^{-1}$). Die Nitratbildung beginnt mit annähernd konstanter Rate und geht im späteren Reaktionsverlauf in die Sättigung.

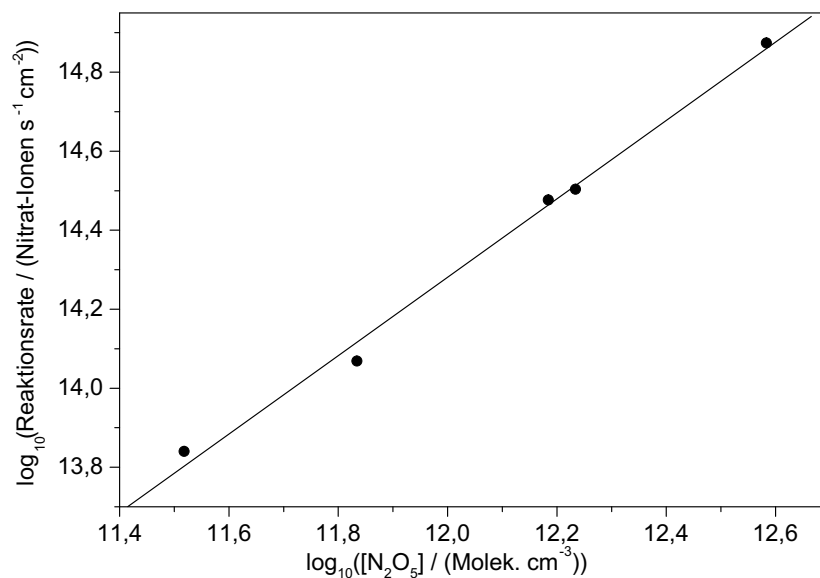


Abb. 5.13: Sahara-Staub + N_2O_5 : Doppelt-logarithmische Darstellung der Nitratbildungsrate auf Sahara-Staub gegen $[\text{N}_2\text{O}_5]$. Die Reaktionsordnung wurde aus der Steigung einer linearen Regressionsgeraden entsprechend Gleichung 4.3 zu $n = 0,97 (\pm 0,08)$ bestimmt.

Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil keine HNO_3 in der Gasphase beobachtet wurde und die Aufnahmekoeffizienten für HNO_3 deutlich größer sind als die für N_2O_5 (Faktor 3 größer auf Al_2O_3 und Faktor 24 größer auf Sahara Staub, siehe Tabelle 7.1). Entsprechend dem Konzept der Quasistationarität ist die zeitliche Konzentrationsänderung also gleich Null, und es ergibt sich:

$$d\{HNO_3\}/dt = k_1[N_2O_5]\{OMOH\} - k_2\{HNO_3\}\{OMOH\} = 0 \quad (5.6)$$

Diese Gleichung läßt sich vereinfachen zu $[HNO_3] = (k_1/k_2) \cdot [N_2O_5]$. Einsetzen dieses Terms in Gleichung 5.5 liefert den gesuchten Ausdruck, der die Nitratbildungsrate in Abhängigkeit von der N_2O_5 -Konzentration beschreibt. Die Gesamtreaktion ist damit erster Ordnung in N_2O_5 .

$$d\{NO_3^-\}/dt = 2k_1[N_2O_5]\{OMOH\} \quad (5.7)$$

5.2.5 Durchführung der Diffusionskorrektur für N_2O_5

Wie in Kapitel 3 diskutiert, ist es bei Reaktionen mit N_2O_5 zur Bestimmung des wahren Aufnahmekoeffizienten nötig, die Vergrößerung der reaktiven Oberfläche durch Diffusion des Gases in tieferliegende Schichten der Probe zu berücksichtigen. Um das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Diffusionsmodell anwenden zu können, ist es nötig, Versuche in Abhängigkeit von der Probenmasse und damit der Schichtdicke durchzuführen, da sich nur dann die Möglichkeit zur Bestimmung der Tortuosität bietet. Solche Messungen sind mit der DRIFTS-Technik prinzipiell möglich; es ergeben sich aber Komplikationen durch die Tatsache, daß die Schichtdicke immer die Eindringtiefe des Strahls übersteigen muß. Zudem ändert sich mit der Schichtdicke das Verhältnis zwischen integrierter Absorption und entsprechender Nitratmenge auf der Probe, sodaß die Kalibration für jede Schichtdicke einzeln durchgeführt werden müßte. Die Knudsenzelle ist frei von derartigen Einschränkungen, da sie nur die Änderung in der Gasphase betrachtet, und ist deshalb für Schichtdicken-abhängige Messungen deutlich besser geeignet. Ein Beispiel für eine derartige Meßreihe wird in Abbildung 5.14 für die Reaktion von N_2O_5 mit Sahara-Staub gezeigt. Die zur Berechnung nötigen physikalischen Daten sind in Tabelle 5.1 angegeben: Es wurden die drei Messungen in der Knudsenzelle verwendet sowie eine DRIFTS-Messung. Es wurde eine Tortuosität von $\mathcal{T} = 2,3$ ermittelt, was innerhalb der von *Keyser et al.* (1991) vorgeschlagenen Grenzen liegt. Als wahrer Aufnahmekoeffizient wurde ein $\gamma_{\text{wahr}} = 2,30 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

Tabelle 5.1: Physikalische Daten von Al_2O_3 und Sahara-Staub

Substanz	ρ_b /gcm ⁻³	ρ_t /gcm ⁻³	d /μm	A_{BET} /cm ² g ⁻¹
Al_2O_3	1,51	3,70	20	10,15
Sahara-Staub	0,93	2,86	20	49,67

Die entsprechenden Werte der einzelnen Meßpunkte werden in Tabelle 5.2 gezeigt. Zum Vergleich wurden weitere DRIFTS-Messungen mit Hilfe der gefundenen Tortuosität korrigiert. Die so ermittelten wahren Aufnahmekoeffizienten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den zuvor berechneten Werten aus den schichtdicken abhängigen Experimenten; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 gezeigt.

Die Ergebnisse der Diffusionskorrektur für die Reaktion von Al_2O_3 mit N_2O_5 sind in Tabelle 5.4 gezeigt, die verwendeten physikalischen Daten des Aluminiumoxids zeigt Tabelle 5.1. Da es sich hierbei um eine Meßreihe mit nahezu konstanter Schichtdicke handelt, konnte die Tortuosität nicht bestimmt werden. Die Berechnung wurde deshalb ebenfalls mit einem Wert von $\mathcal{T} = 2,3$ durchgeführt, wie er für Sahara-Staub ermittelt worden war und auch den Empfehlungen von *Keyser et al.* (1991) entspricht. Für den durchschnittlichen Aufnahmekoeffizienten ergibt sich hier eine Verringerung von $\gamma_{\text{geom}} = 6,40 \cdot 10^{-3}$ auf $\gamma_{\text{wahr}} = 2,73 \cdot 10^{-3}$.

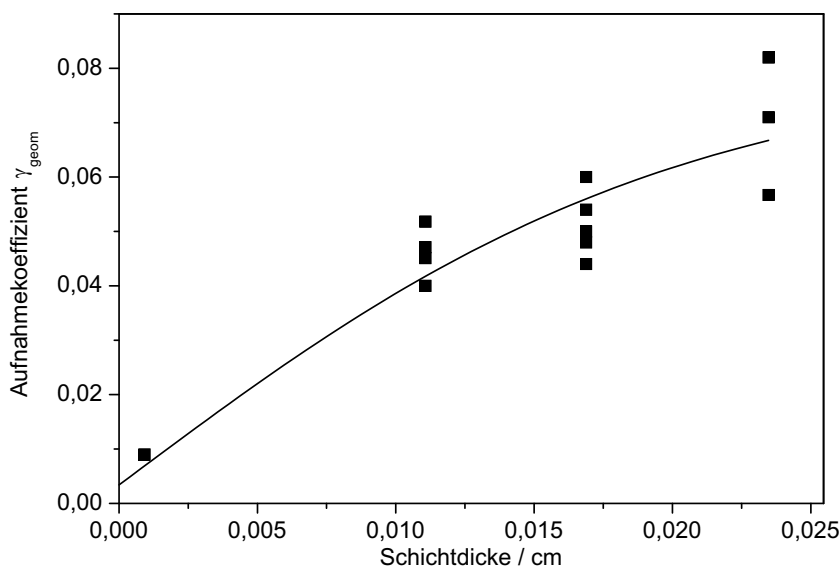


Abb. 5.14: Sahara-Staub + N_2O_5 : Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des für die Reaktion von Sahara-Staub mit N_2O_5 beobachteten γ_{geom} von der Schichtdicke der Probe. Mit Hilfe des Diffusionsmodells (Abschnitt 3.1) wurde der wahre Aufnahmekoeffizient bei einer Tortuosität von $\mathcal{T} = 2,3$ zu $\gamma_{\text{wahr}} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

5.3 Einfluß der Luftfeuchtigkeit

Es ist wichtig, den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Reaktivität der mineralischen Oberflächen zu kennen, da die Laborexperimente unter deutlich trockeneren Bedingungen durchgeführt wurden als sie in der natürlichen Atmosphäre herrschen. Dabei sind die DRIFTS-Experimente nur als mäßig trocken zu betrachten, da auch nach dem einstündigen Heizen auf 60°C noch mehrere Monolagen Wasser auf der Oberfläche verbleiben (*Koretsky et al.*, 1997). Dies wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß bei Experimenten mit langer Reaktionszeit durchaus noch ein Verlust an oberflächenadsorbiertem Wasser beobachtet werden konnte.

Die daraus entstehende breite negative Bande störte die Integration der Nitrat-Banden jedoch nicht mehr. Zudem wird der Trägergasstrom durch Teflonschläuche zugeführt, durch die in geringem Maße Wasser aus der Umgebungsluft hindurch diffundieren kann.

Im Hochvakuum der Knudsenzelle konnten die Proben wirkungsvoller getrocknet werden. Bei den Experimenten mit Sahara-Staub stellte sich heraus, daß erst nach einer Pumpzeit von mehr als 8 Stunden kein Wasser mehr aus der Probe entwich. Derart getrocknete Proben wiesen bei der Reaktion mit HNO_3 einen etwas geringeren Aufnahmekoeffizienten auf als solche, die nur eine Stunde lang gepumpt wurden oder bei denen etwas Wasserdampf zugesetzt wurde (Abbildung 5.15). Die Reaktivität der „feuchten“ Proben entsprach dabei den Ergebnissen der DRIFTS-Experimente (Abbildung 5.5).

Nachdem so ein leichter Einfluß der Probentrocknung auf die Reaktivität festgestellt worden war, sollte ein anderer Versuch klären, ob der Einfluß von Wasser sofort sichtbar wird. Dazu wurde eine Sahara-Staubprobe in der Knudsenzelle sorgfältig getrocknet und die Reaktion mit HNO_3 gestartet. Nach einer Reaktionszeit von ca. 95 min wurde zusätzlich Wasserdampf in die Zelle eingelassen. Es zeigte sich keine Änderung in der Aufnahmerate der HNO_3 (siehe Abbildung 5.17). Dieser Befund könnte damit erklärt werden, daß zunächst die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Probenoberfläche nötig ist, dessen Gegenwart dann zu der beobachteten leichten Erhöhung der Aufnahmerate auf „feuchten“ Oberflächen führt. Für die Entstehung einer solchen Flüssigkeitsschicht spricht auch, daß die Wasseraufnahme auf unreaktiertem Sahara-Staub sehr schnell ist. Der Aufnahmekoeffizient dafür wurde in einem separaten Knudsenzell-Experiment zu $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,040$ bestimmt. Die Aufnahme verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung (Abbildung 5.16). Die Wasseraufnahme auf Aluminiumoxid wurde ebenfalls bestimmt, sie ist mit $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,006$ deutlich weniger effektiv. Es wurden ebenso DRIFTS-Experimente mit der Reaktion von HNO_3 mit Al_2O_3 in Gegenwart von Wasser durchgeführt; die Reaktionsrate wurde durch das Wasser nicht beeinflusst. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den Ergebnissen von *Mamane und Gottlieb* (1989), die ermittelten, daß eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 40 auf 85% die Nitratbildung durch die Reaktion von NO_2 auf Mineralstaub nicht beschleunigt.

5.3.1 Erneuerung von Oberflächenplätzen

Abbildung 5.18 zeigt die Auswirkung von Wasserdampf auf das an der Oberfläche gebildete Nitrat. Im gezeigten Beispiel wurde zunächst eine Reaktion von HNO_3 an Sahara-Staub unter den üblichen, trockenen Bedingungen durchgeführt. Dann wurde der Trägergasstrom und damit auch die HNO_3 -Zufuhr gestoppt sowie das Ventil zur Pumpe geschlossen. Anschließend wurde die Verbindung zu einem Wasserreservoir geöffnet, sodaß sich der Raum über der Probe schnell mit Wasserdampf bis zu einem Druck von ca. 20 hPa füllte. Nach ca. 15 min waren keine Veränderungen im Spektrum mehr zu sehen. Neben den starken Banden des an der Oberfläche adsorbierten Wassers zeigte sich eine Veränderung der Nitrat-Banden: die zuvor aufgehobene Entartung wurde wieder beobachtet: es zeigte sich nur eine einzelne Nitrat-Bande. Diese entspricht dem Absorptionsverhalten von Nitrat in wässriger

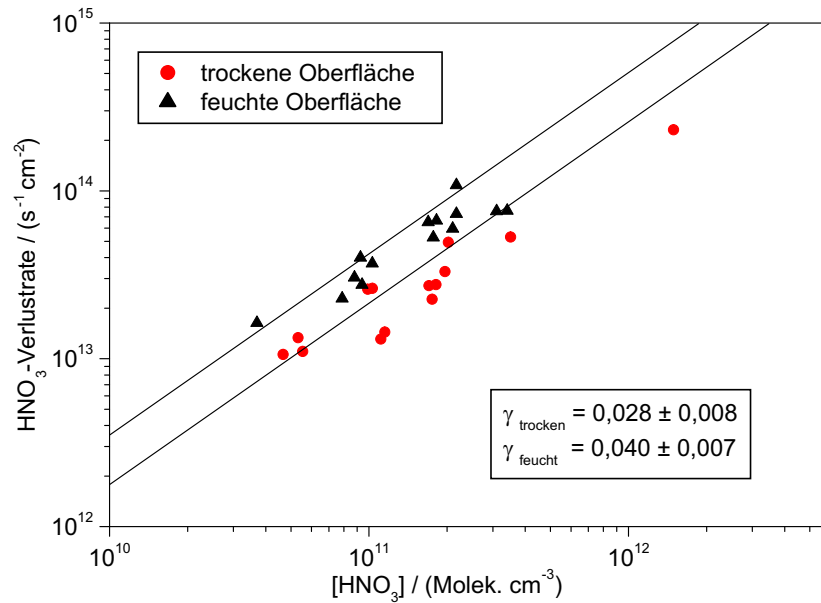


Abb. 5.15: Sahara-Staub + HNO₃: Dieses Knudsenzell-Experiment zeigt die Verlustraten für HNO₃ auf feuchtem und trockenem Sahara-Staub. „Trocken“ bedeutet hierbei, daß die Probe über Nacht gepumpt wurde und kein Wasser mehr desorbierte. „Feuchte“ Proben wurden entweder nur eine Stunde lang gepumpt oder in Gegenwart von Wasserdampf (<0,03% relativer Luftfeuchte) vermessen.

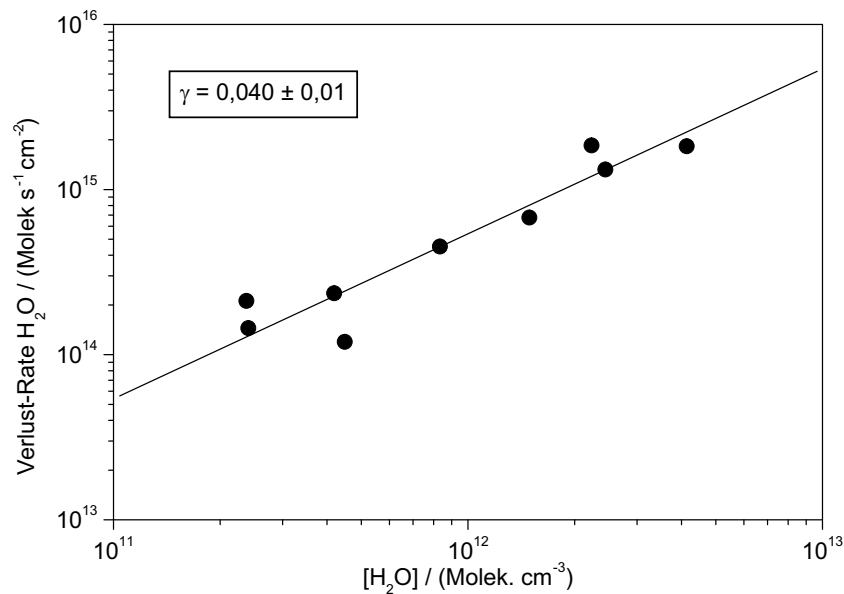


Abb. 5.16: Sahara-Staub + H₂O: Doppelt-logarithmische Darstellung der Rate der Wasseraufnahme auf Sahara-Staub gegen [H₂O], bestimmt in der Knudsenzelle. Die Steigung einer Regressionsgeraden entsprechend Gleichung 4.3 ergibt eine Reaktionsordnung von $n = 0,96 (\pm 0,13)$.

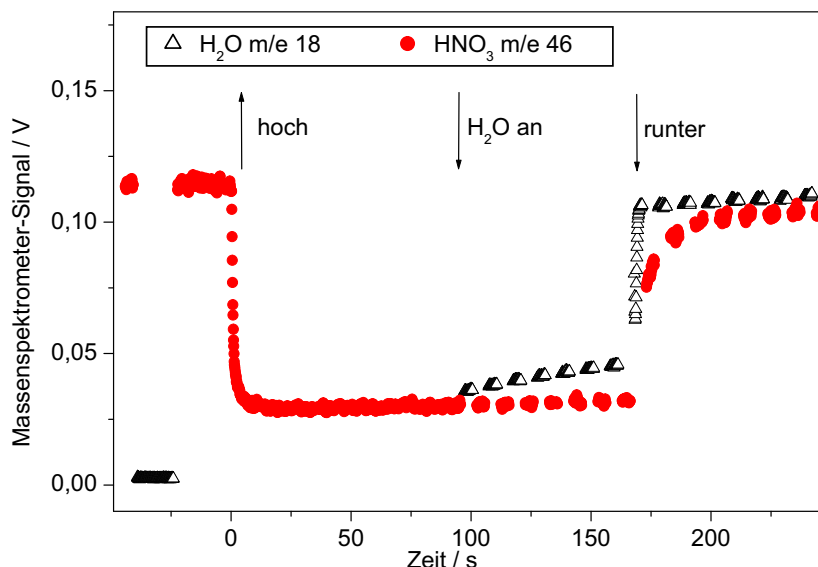


Abb. 5.17: Sahara-Staub + HNO_3 : Diese Abbildung zeigt die Aufnahme von HNO_3 auf trockenem Sahara-Staub in der Knudsenzelle. Nach 95 min Reaktionszeit wurde zusätzlich gasförmiges Wasser in die Zelle gegeben. Es wurde keine Änderung in der Aufnahmerate der HNO_3 beobachtet.

Lösung (Castro und Jagodzinski, 1991). Man kann daraus schließen, daß das Nitrat nicht länger an der Oberfläche koordiniert ist, sondern in einem Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche gelöst vorliegt. Das Experiment wurde fortgesetzt, indem der Wasserdampf abgepumpt und der Trägergasstrom wieder eingeschaltet wurde. Das Entfernen des an der Oberfläche angelagerten Wassers konnte im Spektrum verfolgt werden. Das in Abbildung 5.18 gepunktet dargestellte Spektrum wurde 30 Minuten nach Beginn dieser Trocknung aufgenommen. Es entsprach weitgehend dem Spektrum vor dem Kontakt mit Wasserdampf. Der Vorgang ist also reversibel, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Knudsenzell-Experimenten ist. Ein entsprechendes Verhalten wurde bereits von Miller und Grassian (1998) für Nitrat auf Al_2O_3 und TiO_2 beobachtet. Im Gegensatz dazu fanden Vogt und Finlayson-Pitts (1994) für Nitrat auf einer NaCl-Oberfläche nach der Behandlung mit Wasserdampf eine dauerhafte Veränderung im DRIFT-Spektrum, die sie als Folge einer Rekristallisation deuteten.

Obwohl die Wirkung des adsorbierten Wassers auf das Nitrat-Spektrum reversibel war, wies ein anderes Experiment dennoch auf einen dauerhaften Effekt auf die Reaktivität hin. Dabei wurde eine Sahara-Staubprobe, die bereits reagiert hatte, in der oben beschriebenen Weise mit Wasserdampf behandelt. Anschließend wurde die Probe für eine Stunde bei 60°C wieder getrocknet, um die gleichen Feuchtigkeitbedingungen wie zu Beginn des Experimentes herzustellen. Dann wurde der Staub erneut der gleichen Konzentration an HNO_3 ausgesetzt. Nachdem die Nitrat-Bande nicht mehr weiter anwuchs, wurde das Verfahren noch einmal wiederholt (Abbildung 5.19). Es zeigte sich nach den Kontakten mit Wasser eine höhere Reaktionsrate als zuvor, die allerdings schneller als bei der vollständig unreaktierten

Probe wieder abfiel. Dennoch war eine Erhöhung der maximalen Gesamtmenge an Nitrat auf der Oberfläche festzustellen, was zeigt, daß durch die Wasserbehandlung bereits belegte Oberflächenplätze regeneriert wurden.

5.3.2 Vergleich mit der Aufnahme von NO_y an Wasseroberflächen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt, kann man bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten davon ausgehen, daß sich noch Wasser auf der Oberfläche befand. Es ist somit denkbar, daß die beobachteten Aufnahmekoeffizienten nicht auf die reaktive Aufnahme der Gase durch den Mineralstaub zurückzuführen sind, sondern auf eine Aufnahme in die darauf liegende Flüssigkeitsschicht. Dieser Phasenübergang wäre geschwindigkeitsbestimmend, falls er langsamer stattfindet als die Reaktion mit der Stauboberfläche.

Tabelle 5.5 zeigt einen Vergleich der gemessenen Aufnahmekoeffizienten auf den mineralischen Oberflächen mit den entsprechenden Werten für die Aufnahme in Flüssigkeiten. Insbesondere die Übereinstimmung der Werte für die Reaktion mit N_2O_5 ist auffallend. Als Referenz wurden die Ergebnisse von *Wahner et al.* (1998) für ein wäßriges NaNO_3 -Aerosol herangezogen, da in der angenommenen Flüssigkeitsschicht ebenfalls Nitrationen vorhanden wären. Im Gegensatz zu HNO_3 ist die Aufnahme von N_2O_5 in eine solche Lösung um eine Größenordnung langsamer als in reines Wasser.

Zwei Ergebnisse dieser Arbeit sprechen gegen eine Lösung der reaktiven Gase in einer Flüssigkeitsschicht als ersten Reaktionsschritt. So zeigen die während der Reaktion aufgenommenen Spektren ausschließlich eine aufgespaltene Nitrat- ν_3 -Bande, wie sie für oberflächen-koordiniertes Nitrat zu erwarten ist. Das gilt auch für die jeweils ersten Spektren bei sehr geringer Oberflächenbelegung. Die einzelne Bande von Nitrationen in wäßriger Lösung ist nur bei einer Luftfeuchtigkeit von 100% beobachtet worden (Abbildung 5.18). Weiterhin wird die Reaktion der Stickoxide mit den OH-Gruppen an der Oberfläche anhand der Abnahme der Absorption bei 3745 cm^{-1} beobachtet. Bei diesen hohen Wellenzahlen liegen die Schwingungsfrequenzen freier OH-Gruppen, die nicht durch Wasserstoff-Brückenbindungen eingeschränkt werden. An den reaktiven Zentren liegt also kein durchgängiger Wasserfilm vor und es handelt sich somit nicht um eine Reaktion in flüssiger Phase sondern an der Oberfläche.

Tabelle 5.5: Vergleich der Aufnahmekoeffizienten auf Mineralstaub und auf Wasser

Oberfläche	HNO_3	N_2O_5	Referenz
Al_2O_3	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	diese Arbeit
Sahara-Staub	$5,44 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	diese Arbeit
flüssiges Wasser	$2 \cdot 10^{-1}$	—	NASA (1997)
wäßriges NaNO_3 -Aerosol	—	$2 \cdot 10^{-3}$	Wahner et al. (1998)

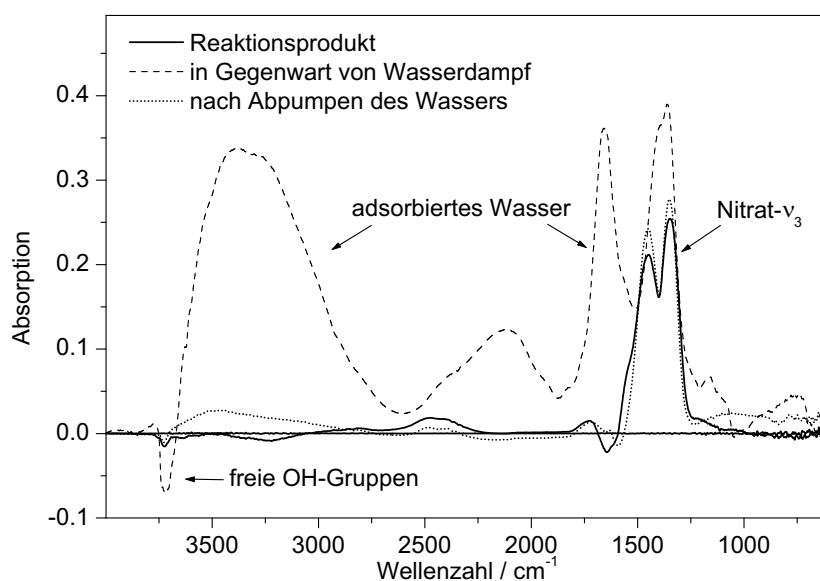


Abb. 5.18: Sahara-Staub + HNO_3 : Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum nach der Reaktion von HNO_3 mit Sahara-Staub. Wenn die Probe Wasserdampf (20 hPa) ausgesetzt wird, ergibt sich das durch die gestrichelte Linie wiedergegebene Spektrum. Es wird das Spektrum von Nitrationen in wässriger Lösung und eine Abnahme der Absorption freier OH-Gruppen (3745 cm^{-1}) beobachtet. Nach Abpumpen des Wasser bilden sich die ursprünglichen Nitrat-Absorptionsbanden zurück (gepunktete Linie).

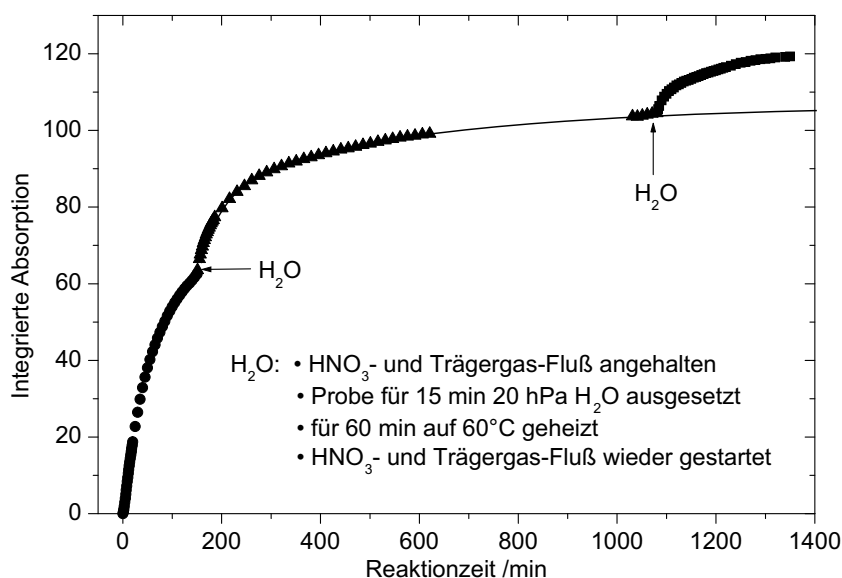


Abb. 5.19: Sahara-Staub + HNO_3 : Erneuerung von reaktiven Oberflächenplätzen durch die Behandlung mit Wasserdampf. Gezeigt ist die Entwicklung der integrierten Absorption der Nitrat- ν_3 -Bande. Die durchgezogene Linie ist eine angepasste Funktion, die den Grenzwert zeigt, gegen den die Absorption ohne die zweite Behandlung mit Wasserdampf gegangen wäre.

6 Atmosphärisch-chemische Bedeutung der untersuchten Reaktionen

Die globalen atmosphärischen Auswirkungen der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten können am besten durch deren Anwendung in einem globalen Chemie-Transport-Modell bestimmt werden; eine Abschätzung der Bedeutung mineralischen Aerosols als Senke für Stickoxide ist aber auch durch eine einfachere Betrachtung möglich. Wenn man von einer Staubkonzentration von $25 \mu\text{g m}^{-3}$ ausgeht, was für weite Teile der Erde ein guter Mittelwert ist (*Dentener et al.*, 1996), kann man bei einer Staubbichte von $\rho_t = 3,0 \text{ g cm}^{-3}$ (Tabelle 5.1) ein Staubvolumen von $V = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ pro Kubikmeter Luft berechnen. Die reaktive Oberfläche der Aerosolpartikel mit diesem Volumen kann abgeschätzt werden, indem man sie als Kugeln mit einem für mineralischen Staub typischen Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ und dem Kugelvolumen $V_k = (4/3)\pi r^3$ betrachtet. Damit ergibt sich die Anzahl der Partikel N_P in einem Kubikmeter Luft zu:

$$N_P = \frac{V}{V_k} = \frac{V}{(4/3)\pi r^3} = 5,90 \cdot 10^5 \text{ m}^{-3} \quad (6.1)$$

Die Gesamtoberfläche A_P dieser kugelförmigen Partikel ist:

$$A_P = A_{\text{Kugel}} \cdot N_P = 4\pi r^2 \cdot N_P = 0,167 \text{ cm}^2 \text{m}^{-3} \quad (6.2)$$

Wenn man ein NO_2 -Mischungsverhältnis von 1 ppb entsprechend einer Konzentration von $[\text{NO}_2] = 2,46 \cdot 10^{10} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ annimmt, lässt sich die Stoßzahl mit dieser Oberfläche berechnen:

$$Z = \frac{1}{4} A_P [\text{NO}_2] \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{NO}_2}} \right)^{0,5} = 3,78 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{m}^{-3} \quad (6.3)$$

mit: $R = 8,314 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ hPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$; $M_{\text{NO}_2} = 46 \text{ g mol}^{-1}$

Damit lässt sich mit Hilfe des in dieser Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten von $\gamma_{\text{NO}_2} = 10^{-9}$ die Anzahl N_{NO_2} der auf dem Staub aufgenommenen NO_2 -Moleküle während einer gegebenen Reaktionszeit abschätzen. Für eine Lebensdauer des Mineralstaubs in der Atmosphäre von $t = 2$ Wochen ergibt sich dann:

$$N_{\text{NO}_2} = Z \cdot t \cdot \gamma = 4,58 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3} \quad (6.4)$$

Das Ergebnis ist weiterhin bezogen auf einen Kubikmeter Luftmasse. Der verwendete Aufnahmekoeffizient ist bezogen auf den Verlust von NO_2 aus der Gasphase. Da aus je zwei NO_2 -Molekülen nur ein Nitrat-Ion gebildet wird, entsteht also innerhalb von 2 Wochen eine Nitratkonzentration von $2,36 \cdot 10^{-6} \mu\text{g m}^{-3}$. Unter diesen

Bedingungen ($\gamma = 10^{-9}$) ist die Nitratbildung an mineralischem Aerosol durch die NO_2 -Reaktion vernachlässigbar.

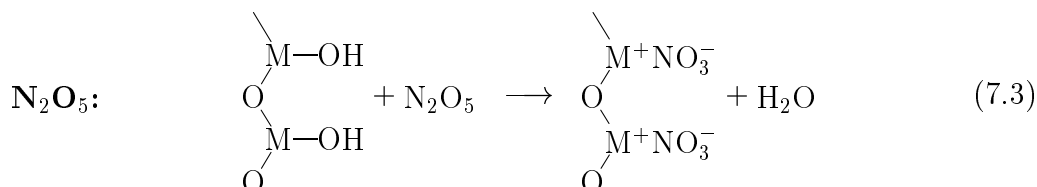
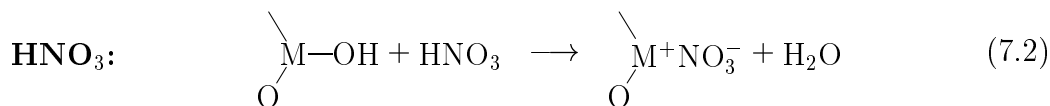
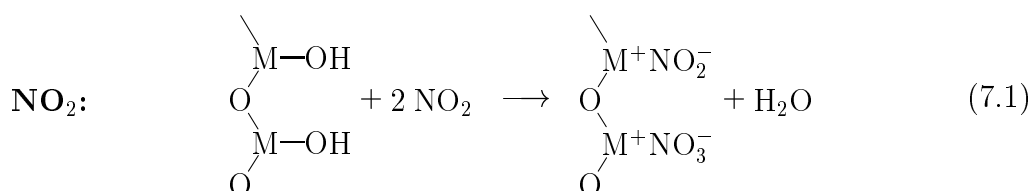
Zur Berechnung der Nitratbildung durch die Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 werden die in den Experimenten mit Sahara-Staub ermittelten Aufnahmekoeffizienten verwendet, weil diese Modellsubstanz dem globalen mineralischen Aerosol am nächsten kommt. Für HNO_3 (1 ppb) ergäbe sich bei $\gamma_{\text{HNO}_3} = 5,4 \cdot 10^{-2}$ bei der angenommenen Residenzzeit von 2 Wochen eine Nitratkonzentration von $217 \mu\text{g m}^{-3}$, wobei bei einem so großen γ die tatsächlichen Reaktionsraten in der Atmosphäre ebenfalls durch die Diffusion begrenzt werden können. Für N_2O_5 (20 ppt, Nacht-Mischungsverhältnis) berechnet sich bei $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ eine Nitratkonzentration von $0,28 \mu\text{g m}^{-3}$.

Diese theoretischen Werte liegen in der Größenordnung der tatsächlich in der Atmosphäre gemessenen Nitratkonzentrationen ($0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Wolff, 1984)) und zeigen, daß die Menge an niedergeschlagenem NO_y unter den angenommenen Bedingungen auf die heterogenen Reaktionen insbesondere mit HNO_3 zurückgeführt werden könnte aber ebenso bereits durch die Mineralstaubkonzentration begrenzt wird. Den selben Schluß zog bereits Wolff (1984) durch Korrelationsanalysen zwischen der Nitratmenge auf dem Aerosol und der HNO_3 -Menge in der Gasphase. Ein Vergleich mit der Bedeutung anderer Senken für NO_y wurde durch Zhang *et al.* (1994) vorgenommen. Sie kamen zu dem Schluß, daß sich durch die Einbeziehung des mineralischen Aerosols eine Verringerung der NO_y -Konzentration um 50% ergibt und damit mit einer Nitratkonzentration von $1,8\text{--}11,5 \mu\text{g m}^{-3}$ in der gleichen Größenordnung wie die Reaktion an Sulfat-Aerosol liegt. In einer darauf aufbauenden Studie haben Dentener *et al.* (1996) die Bedeutung des Mineralstaubs unter Einbeziehung eines Transportmodells abgeschätzt und fanden, daß in weiten Teilen der Erde mehr als 40% der NO_y durch Verlustprozesse auf Mineralstaub aus der Atmosphäre entfernt werden. Auch wenn in diesen Studien mit einem Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 0,1$ gerechnet wurde, kann man davon ausgehen, daß auch mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Aufnahmekoeffizienten die Reaktionen mit Mineralstaub wichtige globale Senken für HNO_3 in der Atmosphäre darstellen. Zum gleichen Schluß kommt ein Vergleich mit den Berechnungen von Vogel *et al.* (2001), die feststellen, daß die Hydrolyse von N_2O_5 in wässrigem Aerosol einen wichtigen Beitrag zur Nitrat-Deposition leistet. Diese Berechnungen gehen von einem Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 0,03\text{--}0,003$ aus und beziehen sich auf Europa. Auf globaler Ebene kann wegen der hohen Quellstärke (Tabelle 1.1) auf eine ähnliche Bedeutung des Mineralstaubs geschlossen werden.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen der Stickoxide NO_2 , HNO_3 und N_2O_5 an verschiedenen Mineralstäuben untersucht, die als Modellsubstanzen für mineralisches Aerosol auf globaler Ebene geeignet sind. Die verwendete DRIFT-Spektroskopie erlaubte die Identifizierung der während der Reaktion gebildeten Oberflächenprodukte und die Quantifizierung ihrer Bildungsgeschwindigkeiten. Die zusätzlich durchgeführten ebenfalls quantitativen Knudsenzell-Messungen lieferten Aussagen über den Verlust und die Freisetzung von gasförmigen Verbindungen und dienten zur unabhängigen Überprüfung der mit der DRIFTS-Technik bestimmten Aufnahmekoeffizienten. Durch die sich ergänzenden Ergebnisse dieser experimentellen Methoden konnten Vorschläge für die Reaktionsmechanismen entwickelt werden.

Alle vorgeschlagenen Mechanismen beginnen mit einem Angriff der Stickoxid-Verbindung an freien OH-Gruppen an der Oberfläche des mineralischen Staubs. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen geben die Summengleichungen der jeweiligen Reaktionen wieder, wobei der Buchstabe M für ein Metallatom an der Oberfläche des Kristallgitters steht ($\text{M} = \text{Al}, \text{Si}, \dots$). Im Fall von Stickstoffdioxid kommt es zur Disproportionierung und Bildung von Nitrat und Nitrit (Gleichung 7.1). Letzteres kann als HONO in die Gasphase übergehen. Salpetersäure und das Salpetersäureanhydrid N_2O_5 bilden ausschließlich Nitrat (Gleichungen 7.2 und 7.3).



Der grundlegende Mechanismus ist damit für alle betrachteten Stickoxide der gleiche. Ebenso ließen sich keine qualitativen Unterschiede in den Reaktionsspektren der verschiedenen Modellsubstanzen finden, was darauf schließen läßt, daß die Reaktivität immer auf der selben Art von reaktiven Oberflächenplätzen beruht. Es

gibt allerdings Unterschiede in den relativen Intensitäten der Banden, was auf eine unterschiedliche Häufigkeit der verschiedenartigen reaktiven Zentren hindeutet.

Die Herkunft des mineralischen Aerosols und damit seine mineralogische Zusammensetzung hat somit keinen entscheidenden Einfluß auf den qualitativen Reaktionsverlauf. Es gibt aber sehr wohl Unterschiede in der Reaktivität, wie die Zusammenfassung aller Ergebnisse in Tabelle 7.1 zeigt. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich um einen Effekt der Teilchengröße und -struktur handeln könnte, worauf auch ein Vergleich der Aufnahmekoeffizienten für HNO_3 mit der BET-Oberfläche der verwendeten Proben hindeutet. Bei der Bestimmung dieser Aufnahmekoeffizienten wurde das unterschiedliche Verhalten der betrachteten Gase mit Bezug auf die Eindringtiefe in den Probenkörper diskutiert und im Falle von N_2O_5 durch Anwendung eines Diffusionsmodells berücksichtigt.

Die Nitrataufnahme war bei allen betrachteten Reaktionen bei einer Oberflächenbelegung von ca. 30% gesättigt. Experimente, bei denen die reagierten Proben mit Wasserdampf behandelt wurden, zeigten jedoch, daß ein Recycling von Oberflächenplätzen möglich ist, durch das die Reaktionsgeschwindigkeit wieder erhöht wird und die maximale Aufnahmekapazität für Nitrat vergrößert wird.

Eine Abschätzung der atmosphärischen Bedeutung der betrachteten Reaktionen hat ergeben, daß die Reaktionen von NO_2 an Mineralstaub unbedeutend sind, wohingegen die Reaktionen von HNO_3 und N_2O_5 auf globaler Ebene eine wichtige Senke für Stickoxide darstellen.

Tabelle 7.1: Vergleich der Ergebnisse aller betrachteten Reaktionen

Reaktion	Konz.-Bereich /Molek. cm^{-3}	Produkte	RO^\dagger	Aufn.-Koeff. γ_{wahr}	BET m^2g^{-1}
<u>NO_2</u>					
+ Al_2O_3	$1,2\text{--}85 \cdot 10^{13}$	NO_3^- , NO_2^- , H_2O	1,86	$1,3\text{--}26 \cdot 10^{-9}$	10,15
<u>HNO_3</u>					
+ Al_2O_3	$3,1\text{--}46 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	1,01	$7,70 \cdot 10^{-3}$	10,15
+ Sahara	$1,0\text{--}65 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	1,01	$5,44 \cdot 10^{-2}$	49,67
+ Arizona	$1,0\text{--}21 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	0,85	$1,63 \cdot 10^{-2}$	6,83
+ Gobi	$3,3\text{--}41 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	0,94	$1,08 \cdot 10^{-2}$	10,85
<u>N_2O_5</u>					
+ Al_2O_3	$1,5\text{--}27 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	1,00	$2,70 \cdot 10^{-3}$	10,15
+ Sahara	$3,3\text{--}38 \cdot 10^{11}$	NO_3^- , H_2O	0,97	$2,30 \cdot 10^{-3}$	49,67

† Reaktionsordnung

8 Anhang

8.1 Konzentrationsberechnung

In diesem Kapitel wird die Herleitung der Gleichungen beschrieben, die zur Berechnung der Konzentrationen der reaktiven Gase (am Beispiel von HNO_3) im Strömungssystem verwendet wurden. Die Ableitung beruht auf der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes. Diese Annahme ist zulässig, solange der Gesamtdruck hinreichend klein ist (< 10 hPa) und das Volumen des zugesetzten reaktiven Gases klein gegenüber dem des Trägergasstroms ist. Im folgenden wird zunächst die Konzentration des reaktiven Gases beim Eintritt in die Zelle berechnet und dann die effektive Konzentration in der Zelle bestimmt.

- Volumenfluß des Trägergases

Gemäß dem idealen Gasgesetz kann das Trägergas vor dem Massenflußregler wie folgt beschrieben werden:

$$p_s J_s = p_s (\Delta V_s / \Delta t) = (\Delta n / \Delta t) R T_s \quad (8.1)$$

p_s : Standarddruck, $p_s = 1013,25$ hPa

T_s : Standardtemperatur, $T_s = 273,15$ K; n : Molare Gasmenge

R : Allgemeine Gaskonstante; $R = 8,31441 \cdot 10^4$ cm³ hPa K⁻¹ mol⁻¹

J_s : Volumenfluß des in den Massenflußregler eintretenden Gases unter Standardbedingungen* (Sollwert des Massenflußreglers in sccm[†]). Typischer Wert für Experimente mit HNO_3 und N_2O_5 : $J_s = 50$ sccm.

Hinter dem Massenflußregler kann der Trägergasfluß beschrieben werden durch:

$$p_c J_c = (\Delta n / \Delta t) R T \quad (8.2)$$

p_c : Druck im Strömungssystem und somit in der DRIFTS-Zelle; typischer Wert: $p_c = 4,0$ hPa

J_c : Volumenfluß des Trägergases im Strömungssystem

T : Temperatur im Strömungssystem (abgesehen von drei Experimenten bei erhöhter Temperatur wurden alle Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt); $T = 295$ K

*Die für Massenflußregler verwendeten Standardbedingungen unterscheiden sich von den für thermodynamische Berechnungen verwendeten darin, daß mit einer Standardtemperatur von $T_s = 273,15$ K gerechnet wird

[†]sccm: standard cubic centimeters per minute

Der Volumenfluß des Trägergases im Strömungssystem kann somit berechnet werden nach:

$$J_c = \frac{p_s J_s T}{p_c T_s} \quad (8.3)$$

Ein typischer Wert bei einem Fluß von 50 sccm ist: $J_c = 1,35 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

- Volumen der zugegebenen HNO_3/He -Mischung

Das HNO_3 -Reservoir beinhaltet nicht ausschließlich gasförmige Salpetersäure, sondern eine Mischung mit Helium. Der dadurch größere Volumenstrom aus dem Reservoir ermöglichte eine genauere Messung der Leckrate. Der resultierende zusätzliche Volumenfluß im Strömungssystem J_m berechnet sich nach:

$$J_m = \frac{(\Delta p_r / \Delta t) V_r}{p_c} \quad (8.4)$$

$(\Delta p_r / \Delta t)$: Druckabfall im Reservoir (Leckrate); typischer Wert: $\Delta p_r / \Delta t = 0,20 \text{ hPa min}^{-1}$

V_r : Volumen des kalibrierten Reservoirs; $V_r = 675,5 \text{ cm}^3$

- Menge der zugegebenen HNO_3

Bei der Berechnung der zugegebenen Menge an HNO_3 wurde das Verdünnungsverhältnis in der Mischung durch einen Korrekturfaktor f berücksichtigt. Für die Experimente dieser Arbeit wurde mit Verdünnungsfaktoren von 0,02 bis 0,003 gearbeitet.

$$\frac{\Delta n_{\text{HNO}_3 \text{ in}}}{\Delta t} = \frac{(\Delta p_r / \Delta t) V_r}{RT} \cdot f \quad (8.5)$$

$(\Delta n_{\text{HNO}_3 \text{ in}} / \Delta t)$: Massenfluß an zugesetzter HNO_3

- Eintritts-Konzentration der HNO_3 in der Gasphase

Die Konzentration c_{in} der gasförmigen HNO_3 im Strömungssystem wird durch den Massenfluß an HNO_3 geteilt durch den Volumenfluß des Trägergases bestimmt:

$$c_{in} = \frac{(\Delta n_{\text{HNO}_3 \text{ in}} / \Delta t)}{J_c + J_m} \cdot N_A \quad (8.6)$$

N_A : Avogadro Konstante; $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Durch Einsetzen von Gleichung 8.3, 8.4 und 8.5 in 8.6 ergibt sich:

$$c_{in} = \frac{p_c}{\left(\frac{p_s J_s T}{(\Delta p_r / \Delta t) V_r T_s} + 1 \right) RT} \cdot N_A \cdot f \quad (8.7)$$

Bei der verwendeten hohen Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und bei den gegebenen geometrischen Verhältnissen der DRIFTS-Zelle (Höhe der Zelle etwa gleich Länge, der Gasstrom wird um den Probenhalter geführt (Abbildung 2.3)) kann man von einer turbulenten Strömung ausgehen. Die Zelle läßt sich damit als kontinuierlich betriebener Idealkessel beschreiben. In diesem Fall entspricht die effektive Konzentration im Reaktor der Konzentration am Ausgang (*Fitzer und Fritz, 1989*).

- Reale Konzentration über der Proben-Oberfläche

Die in den Tabellen in Abschnitt 8.4 angegebenen Reaktionsraten geben die Zahl an Molekülen an, die pro Zeiteinheit pro Quadratcentimeter Probenoberfläche aus der Gasphase abreagiert. Multipliziert mit der Probenoberfläche ergibt sich der absolute Verlust an Gasphasenspezies in der Zelle. Die Menge an reaktivem Gas, das dann die Zelle verläßt, ergibt sich als Differenz zum Massenfluß in die Zelle hinein (Gleichung 8.5).

$$\frac{\Delta N_{\text{HNO}_3\text{in}}}{\Delta t} - \frac{dN_{\text{HNO}_3\text{reak}}}{dt} = \frac{\Delta N_{\text{HNO}_3\text{out}}}{\Delta t} \quad (8.8)$$

$(\Delta N_{\text{HNO}_3\text{in}}/\Delta t)$: Massenfluß an zugesetzter HNO_3

$(dN_{\text{HNO}_3\text{reak}}/dt)$: Massenfluß an HNO_3 auf die Oberfläche (Reaktionsrate)

$(\Delta N_{\text{HNO}_3\text{out}}/\Delta t)$: Massenfluß an HNO_3 aus der Zelle hinaus

Die Konzentration am Ausgang der Zelle und somit auch über der Probe ergibt sich dann analog zu Gleichung 8.6:

$$c_{\text{out}} = \frac{(\Delta N_{\text{HNO}_3\text{out}}/\Delta t)}{J_c + J_m} \quad (8.9)$$

8.2 BET-Oberflächenmessung

Die Oberfläche einer porösen Substanz kann durch Adsorption eines Gases bestimmt werden, sofern die Menge des adsorbierten Gases und die Oberfläche, die ein Gasteilchen belegt, bekannt sind. Der Adsorptionsprozeß muß dabei mittels einer geeigneten Isotherme mathematisch beschrieben werden. Das von *Brunauer, Emmett und Teller* (1938) vorgeschlagene Modell findet dabei breite Anwendung. Das Modell berücksichtigt Mehrschichtenadsorption. Es geht als Vereinfachung von einer homogenen Oberfläche aus, vernachlässigt Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen und rechnet mit einer konstanten Adsorptionsenthalpie, die ab der zweiten Schicht der Kondensationsenthalpie gleichgesetzt wird. Trotz dieser Vereinfachungen stimmen die Ergebnisse gut mit Vergleichsmessungen überein (*Brunauer*, 1987; *Schrøder-Pedersen et al.*, 1997).

Zur experimentellen Oberflächenmessung genügt es, eine bekannte Gasmenge auf die auf 77 K gekühlte Probe einwirken zu lassen und die Menge des adsorbierten Gases, typischerweise Stickstoff, anhand des Druckabfalls in einem bekannten Volumen zu bestimmen (Ein-Punkt-BET). Genauer ist es jedoch, diesen Vorgang mehrmals zu wiederholen und eine Isotherme aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurden 0,3 g (Sahara-Staub) bis 1,0 g (Aluminiumoxid) des zu untersuchenden Pulvers in ein Glasröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser gegeben[‡]. Das Glasröhrchen wurde soweit in ein Flüssig-Stickstoffbad getaucht, daß die Probe komplett gekühlt wurde (Abbildung 8.1). Um die Oberfläche von adsorbierten Substanzen zu befreien, ist es nötig, die Probe unter Vakuum auszuheizen. Entsprechend der Empfehlungen der IUPAC (*Sing et al.*, 1984) wurde der Staub an einer Öldiffusionspumpe bei 410 K über Nacht entgast, der Enddruck betrug $2 \cdot 10^{-5}$ hPa. Der während des Entgasens auftretende starke Gasstrom von desorbierenden Molekülen kann bei zu schnellem Aufheizen oder Evakuieren Probensubstanz mitreißen. Um dem vorzubeugen, wurde das Proberöhrchen oberhalb der Probe (im später ungekühlten Bereich) mit etwas Glaswolle gefüllt.

- Bestimmung des Totvolumens

Vor der Aufnahme der Adsorptionsisotherme ist es nötig, das „Totvolumen“ zwischen Probe und Ventil zu bestimmen. Dies geschieht in der Regel durch Expansion eines bekannten Volumens Helium, das bei 77 K nicht auf der Oberfläche adsorbiert wird. Wegen des Temperaturgradienten im Probenraum kann man nur ein Volumen/Temperaturverhältnis (V_S/T_S) bestimmen, was aber für die weiteren Berechnungen ausreicht:

$$\frac{V_s}{T_s} = \frac{(p^* - p)V_c}{pT} \quad (8.10)$$

p : Druck, der sich nach dem Öffnen des Ventils zum Proberöhrchen einstellt.

V_c : Kalibriertes Volumen; $V_c = 44,0 \text{ cm}^3$

[‡]Eine auf Stickstoffadsorption basierende BET-Messung benötigt eine absolute Probenoberfläche von mindestens 3 m^2 .

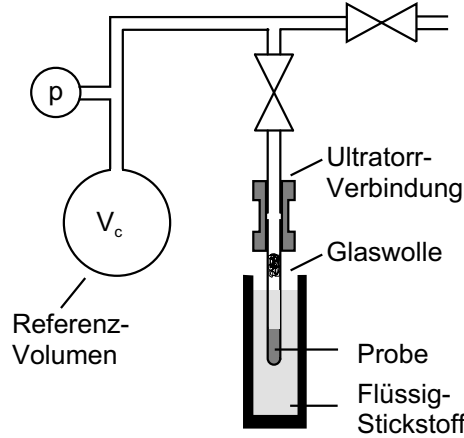


Abb. 8.1: Aufbau für BET-Messungen.

p^* : Im Volumen V_c vorgelegter Druck, typischer Wert: $p^* = 200$ hPa

T : Umgebungstemperatur

- Bestimmung der adsorbierten Gasmenge

Zur Aufnahme der Isotherme wird das kalibrierte Vorratsvolumen mit Stickstoff gefüllt, das Ventil zum Proberöhrchen geöffnet und der sich einstellende Druck gemessen. Die Menge des adsorbierten Gases n_1 lässt sich nach dem idealen Gasgesetz als Differenz der vorgelegten und der im Reservoir sowie im Proberöhrchen verbliebenen Gasmenge berechnen:

$$n_1 = \frac{p_1^* V_c}{RT} - \frac{p_1 V_c}{RT} - \frac{p_1 V_s}{RT_s} \quad (8.11)$$

Nach dieser Adsorption wird das Ventil geschlossen und im Vorratsvolumen ein etwas höherer Druck eingestellt. Dann wird das Ventil wieder geöffnet, und die nun und bei allen weiteren Durchläufen adsorbierte Gasmenge n_x berechnet sich nach folgender Gleichung, wobei die Variable x angibt, um den wievielten Adsorptionsvorgang es sich handelt:

$$n_x = \frac{(p_x^* - p_x) V_c}{RT} + \frac{(p_{x-1} - p_x) V_s}{RT_s} + n_{x-1} \quad (8.12)$$

- Die BET-Isotherme

Die von *Brunauer, Emmett und Teller* (1938) eingeführte Isotherme beschreibt den Adsorptionsvorgang mit folgender Gleichung:

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (8.13)$$

n_m : Gasmenge bei monomolekularer Belegung;

p : aktueller Gleichgewichtsdruck; n : Gesamtmenge des adsorbierten Gases; p^0 : Sättigungsdampfdruck von Stickstoff bei einer Temperatur von 77K; $p^0 = 983$ hPa (*IUPAC*, 1979);

c : Dieser Parameter muß für die Berechnung der spezifischen Oberfläche nicht explizit bestimmt werden, es wäre dann aber bei bekannter Kondensationswärme die Berechnung der Adsorptionswärme möglich (*Wedler, 1987*).

- Berechnung der BET-Oberfläche

Eine Auftragung des Terms auf der linken Seite von Gleichung 8.13 gegen (p/p^0) und Berechnung einer Ausgleichgeraden $y = a + bx$ durch lineare Regression liefert $a = 1/(n_m c)$ als Achsenabschnitt und $b = (c - 1)/(n_m c)$ als Steigung. Die dafür benötigte Gesamtmenge des adsorbierten Stickstoffs n ergibt sich dabei als Summe der in Gleichung 8.12 berechneten Stickstoffmengen der einzelnen Adsorptionsvorgänge n_x . Damit läßt sich die in einer Monolage adsorbierte Stickstoffmenge berechnen nach:

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (8.14)$$

Um daraus die Oberfläche der Probe zu bestimmen, benötigt man den Platzbedarf A_{N_2} eines einzelnen Stickstoffmoleküls auf der Oberfläche. Der allgemein akzeptierte Wert dafür ist $A_{N_2} = 0,16 \text{ nm}^2$ (*Jelinek und sz. Kováts, 1994*). Wenn m die Masse der untersuchten Probe ist, berechnet sich die spezifische Oberfläche A_s nach:

$$A_s = \frac{n_m A_{N_2} N_A}{m} \quad (8.15)$$

Es wurden etwa 10 Punkte im (p/p^0) -Bereich von 0,1 bis 0,3 aufgenommen. Für die Güte der Ergebnisse ist es wichtig, daß der Flüssigstickstoffstand während der Messung möglichst konstant bleibt. Ein Beispiel für eine BET-Messung und die Auswertung ist in Tabelle 8.2 und Abbildung 8.2 gegeben. Die Ergebnisse aller untersuchten Stäube sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

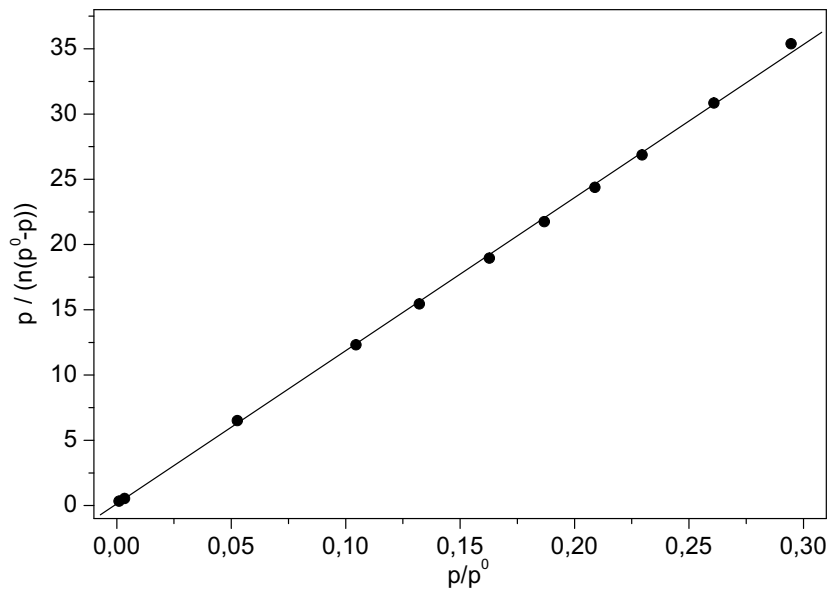
Tabelle 8.1: BET-Oberflächen aller untersuchten Stäube (m^2g^{-1})

Al_2O_3 gemahlen	Al_2O_3 Referenz [†]	Sahara-Staub	Arizona-Staub	Gobi-Staub
10,24	1,47	48,62	6,67	10,73
10,09	1,21	51,79	6,99	10,97
10,13	—	48,60	—	—
10,15	1,34	49,67	6,83	10,85

[†]Referenz-Material für BET-Messungen; $A_s = 1,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (*Sing et al., 1984*)

Tabelle 8.2: Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) von Sahara-Staub

T /°C	p^* /hPa	p /hPa	n 10^{-4} mol	p/p^*v	$\frac{p}{n(p^0-p)}$
21,8	59,21	0,94	1,04	0,0010	0,33
22,0	72,67	3,34	2,28	0,0034	0,54
21,8	100,57	51,29	3,05	0,0527	6,51
21,7	126,40	101,63	3,38	0,1045	12,32
21,9	139,81	128,59	3,52	0,1322	15,45
21,9	170,13	158,37	3,66	0,1628	18,96
21,9	190,79	181,72	3,77	0,1868	21,76
21,8	211,67	203,30	3,87	0,2089	24,38
21,8	230,91	223,32	3,96	0,2295	26,87
21,8	264,91	253,84	4,08	0,2609	30,85
21,6	298,00	286,64	4,21	0,2946	35,39

**Abb. 8.2:** Adsorptionsisotherme der BET-Messung von Sahara-Staub

8.3 Spektren der reinen Modellschubstanzen

Die folgende Abbildung 8.3 zeigt die Spektren der unreaktierten Stäube. Als Vergleichsspektrum diente dabei ein zuvor aufgenommenes Spektrum von KBr.

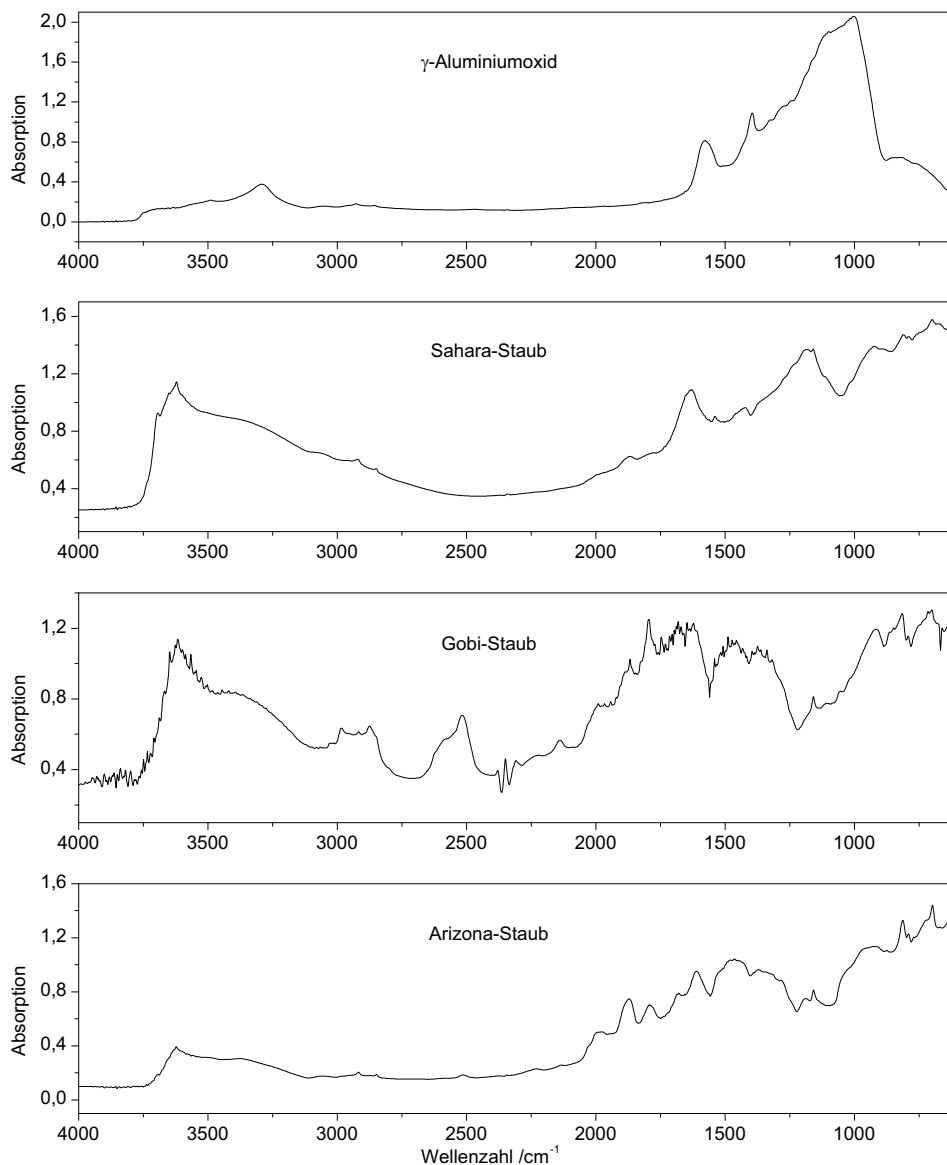


Abb. 8.3: Die Abbildung zeigt die Absorptionsspektren der untersuchten Modellverbindungen gegen KBr nachdem sie im Heliumstrom bei 330 K für eine Stunde getrocknet wurden. Gobi-Staub zeigt als Besonderheit organische Verbindungen (CH₂-Streckschwingungen bei 2900 cm⁻¹) sowie Thioverbindungen der Form R-S-H oder R-CO-S-H (2550 cm⁻¹).

8.4 Meßwerte

Dieses Kapitel stellt die quantitativen Ergebnisse aller untersuchten Reaktionen in Tabellenform dar. Ein Strich in einem Feld bedeutet, daß die entsprechenden Daten nicht vorlagen. So wurde zum Beispiel für einige Experimente keine ionenchromatographische Untersuchung der reagierten Probe durchgeführt, das Experiment aber durchaus zur Bestimmung der Reaktionsrate aus der Änderung der integrierten Absorption herangezogen. Die Angaben im einzelnen:

[HNO₃] Effektive Konzentration der reaktiven Spezies in der Gasphase (siehe Anhang 8.1).

m_s Probenmasse in Milligramm.

t Reaktionszeit in Minuten. Die stark unterschiedlichen Reaktionszeiten erklären, warum Experimente mit niedriger Konzentration höhere Endabsorptionen erreichen können, als solche mit hoher Reaktandenkonzentration.

Abs _{ν_3} Integral der Nitrat- ν_3 -Bande nach Beendigung des Experiments.

NO₃⁻ Gesamtzahl der nach Beendigung des Experiments gefundenen Nitrationen (ionenchromatographisch bestimmt).

f Umrechnungsfaktor zwischen integrierter Absorption und korrelierter Anzahl der Nitrationen gemäß Gleichung 4.10.

d(N)/dt Reaktionsrate als Anzahl von Gasphasenmolekülen, die pro Sekunde pro cm² geometrischer Probenoberfläche abreagieren.

Z Stoßzahl der reaktiven Gasphasen-Spezies mit der Oberfläche gemäß Gleichung 4.12.

γ Reaktiver Aufnahmekoeffizient bezogen auf den Verlust an Gasphasen-Spezies gemäß Gleichung 4.11; berechnet auf Basis der geometrischen Oberfläche der Probe (für NO₂: BET-Oberfläche).

Tabelle 8.3: Reaktion von Al_2O_3 mit NO_2 ; alle Experimente wurden mit einer Probenmasse von 100 mg durchgeführt. Weitere Zwischenergebnisse sind in Tabelle 4.2, Seite 43 angegeben.

$[\text{NO}_2]$ / 10^{13}cm^{-3}	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{15}	$\text{d}N_{\text{NO}_2}/\text{dt}$ / $(10^8\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2})$	Z / $(10^{17}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2})$	γ_{NO_2} / 10^{-9}
Experimente bei Zimmertemperatur (295 K):							
1,2	1470	5,35	—	—	1,4	1,11	1,26
2,5	1332	9,72	—	—	3,4	2,31	1,47
4,1	980	11,11	2,05	1,84	7,2	3,77	1,92
4,5	1170	61,95	—	—	7,8	4,12	1,89
5,9	1165	44,58	—	—	14,8	5,41	2,75
7,4	1161	35,21	—	—	21,2	6,42	3,29
8,6	53	35,02	—	—	27,2	7,88	3,44
9,4	1110	43,83	9,24	2,11	31,8	8,64	3,68
11,3	1044	53,29	15,23	2,86 [†]	56,2	10,33	5,45
13,5	1365	50,71	23,04	4,53 [†]	63,8	12,37	5,16
17,1	95	17,38	—	—	114,0	15,71	7,26
23,0	230	50,24	9,04	1,80	154,6	21,08	7,34
28,0	120	38,78	—	—	288,2	25,66	11,23
34,5	17	12,98	2,51	1,93	487,6	31,60	15,43
43,8	37	26,34	—	—	516,6	40,09	12,84
84,9	12	34,26	6,66	1,94	2060,0	77,77	26,48
Experimente bei erhöhter Temperatur (363 K):							
7,3	1285	41,90	4,47	1,09	21,6	7,46	2,90
17,7	230	32,07	2,23	0,76	90,0	18,10	4,98
41,8	100	37,73	8,35	2,22	409,4	42,70	9,58
Durchschnitt (296 K):				1,92			

[†]Diese Messung wurde nicht zur Bestimmung des gemittelten Umrechnungsfaktors f herangezogen, weil die Probe, nachdem die Nitratabsorption bereits gesättigt war, noch längere Zeit HNO_3 ausgesetzt war.

Tabelle 8.4: Reaktion von Al_2O_3 mit HNO_3

$[HNO_3]$ / 10^{11} cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{15}	dN_{HNO_3}/dt / $(10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2})$	Z	γ_{HNO_3} / 10^{-2}
geom. Oberfläche: 0,28 cm ²								
3,10	9,3	1200	63,16	—	—	1,34	245	0,55
5,36	4,5	1520	53,34	1,17	2,20	2,40	422	0,57
5,87	4,2	20	38,78	1,27	3,27	20,96	5194	0,40
12,12	9,1	69	26,58	—	—	5,48	956	0,57
13,81	2,9	130	52,34	0,96	1,83	7,72	1089	0,71
15,80	8,2	60	50,24	1,20	2,40	14,51	1246	1,27
22,26	7,8	60	24,45	1,03	3,61	13,26	1755	0,78
23,69	7,0	47	44,58	1,34	3,00	20,33	1868	1,09
30,82	7,0	60	35,20	1,01	2,90	12,44	2430	0,51
45,94	1,7	30	61,95	0,71	1,14	50,91	3622	1,41
46,63	12,7	40	54,34	1,15	2,05	13,44	3677	0,38
					2,49			
geom. Oberfläche: 0,81 cm ²								
22,85	16,3	30	21,59	1,99	9,21	14,53	1802	0,80
11,14	15,3	24	7,68	0,87	11,31	6,88	878	0,78
42,35	14,6	15	21,11	1,99	9,44	31,60	3339	0,95
3,94	14,6	77	8,18	0,83	10,22	2,39	311	0,77
Durchschnitt:					10,05	0,77		

Tabelle 8.5: Reaktion von Sahara-Staub mit HNO_3

$[HNO_3]$ / $10^{11}cm^{-3}$	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	dN_{HNO_3}/dt / $(10^{13}s^{-1}cm^{-2})$	Z	γ_{HNO_3} / 10^{-2}
0,99	16,4	1195	50,92	22,21	4,35	3,40	78	4,35
1,62	22,3	100	9,62	3,00	3,12	7,87	128	6,15
1,78	22,6	1350	119,33	57,85	4,85 [†]	77,68	1404	5,53
2,63	37,2	60	12,64	4,47	3,53	15,90	207	7,67
3,91	28,2	54	7,90	2,41	3,05	11,45	308	3,72
5,90	25,6	101	31,07	3,56	1,15*	25,62	465	5,51
6,15	22,3	34	10,99	—	—	24,68	485	5,12
Durchschnitt:					3,15			

[†]Diese Messung wurde nicht zur Bestimmung des gemittelten Umrechnungsfaktors f herangezogen, weil die Probe, nachdem die Nitratabsorption bereits gesättigt war, noch längere Zeit HNO_3 ausgesetzt war.

*Bei diesem Experiment wurden Versuche zur Regeneration von Oberflächenplätzen durch Exposition mit Wasserdampf gemacht (Abschnitt 5.3.1) wodurch die integrierte Endabsorption nicht mit der normaler Experimente zu vergleichen ist.

Tabelle 8.6: Reaktion von Arizona-Staub mit HNO_3

$[\text{HNO}_3]$ / 10^{11}cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	dN_{HNO_3}/dt / $(10^{13}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2})$	Z	γ_{HNO_3} / 10^{-2}
0,95	15,9	1235	5,05	13,41	2,65	1,59	74	2,14
2,66	22,7	90	2,73	8,42	3,09	4,12	209	1,97
3,27	32,1	250	9,42	0,87	0,92 [†]	2,55	257	0,99
5,80	18,7	170	3,42	1,62	4,73	5,48	457	1,20
8,12	23,7	50	3,47	1,09	3,15	11,93	640	1,86
21,71	28,7	85	4,25	1,80	4,24	— [*]	—	—
Durchschnitt:					3,57			1,63

^{*}Während der Anfangsphase dieses Experiments wurden zu wenig Meßpunkte aufgenommen, um die Reaktionsrate zu bestimmen. [†]Der Umrechnungsfaktor dieses Versuches kann wegen abweichender experimenteller Bedingungen nicht mit den übrigen verglichen werden.

Tabelle 8.7: Reaktion von Gobi-Staub mit HNO_3 : Anfangsphase

$[\text{HNO}_3]$ / 10^{11}cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	dN_{HNO_3}/dt / $(10^{13}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2})$	Z	γ_{HNO_3} / 10^{-2}
3,34	37,1	—	—	—	—	2,39	263	0,91
5,74	32,8	—	—	—	—	5,96	452	1,32
6,70	44,3	—	—	—	—	6,32	528	1,20
10,71	44,7	—	—	—	—	8,57	845	1,01
15,82	41,1	—	—	—	—	n.a. [†]	1248	n.a. [†]
41,26	44,3	—	—	—	—	30,91	3253	0,95
Durchschnitt:								1,08

[†]Während der Anfangsphase dieses Experiments wurden zu wenig Meßpunkte aufgenommen, um die Reaktionsrate zu bestimmen.

Tabelle 8.8: Reaktion von Gobi-Staub mit HNO_3 : Hauptphase

$[\text{HNO}_3]$ / 10^{11}cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	dN_{HNO_3}/dt / $(10^{13}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2})$	Z	γ_{HNO_3} / 10^{-3}
4,00	37,1	1300	4,36	4,25	9,75	0,56	315	1,80
7,47	32,8	165	2,15	2,63	12,21	1,15	589	1,95
8,51	44,3	1185	4,41	3,87	8,78	1,26	671	1,88
12,94	44,7	200	3,02	3,45	11,40	2,37	1020	2,32
25,68	41,1	1280	8,20	8,00	9,75	4,31	2025	2,13
50,40	44,3	145	4,93	4,68	9,51	5,42	3974	1,36
Durchschnitt:					10,23			1,91

Tabelle 8.9: Reaktion von Al_2O_3 mit N_2O_5

$[N_2O_5]$ / 10^{11} cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	$dN_{N_2O_5}/dt$ / $(10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2})$	Z	$\gamma_{N_2O_5}$ / 10^{-3}
1,54	14,9	1317	38,06	3,34	0,78	0,59	93	5,49
2,69	10,7	135	14,17	1,36	0,90	1,13	162	6,99
4,22	17,8	109	19,15	1,71	0,94	1,88	254	7,41
8,26	15,6	90	22,38	2,41	1,08	2,99	496	6,08
26,46	12,2	52	37,32	4,13	1,11	9,65	1587	6,18
Durchschnitt:					0,98			6,40

Tabelle 8.10: Reaktion von Sahara-Staub mit N_2O_5

$[N_2O_5]$ / 10^{11} cm^{-3}	m_s /mg	t /min	Abs_{ν_3}	NO_3^- / 10^{17}	f / 10^{16}	$dN_{N_2O_5}/dt$ / $(10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2})$	Z	$\gamma_{N_2O_5}$ / 10^{-3}
3,30	18,6	65	8,71	1,19	1,37	1,97	198	9,97
6,82	18,6	120	24,70	2,76	1,14	3,34	410	8,16
15,27	19,4	1190	76,53	23,78	3,10 [†]	8,55	918	9,31
17,09	19,1	32	20,39	3,16	1,55	9,10	1029	8,84
38,26	14,6	20	28,42	3,65	1,28	21,36	2295	9,31
Durchschnitt:					1,34			9,12

[†]Diese Messung wurde nicht zur Bestimmung des gemittelten Umrechnungsfaktors f herangezogen, weil die Probe, nachdem die Nitratabsorption bereits gesättigt war, noch längere Zeit N_2O_5 ausgesetzt war.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Troposphärische Aerosolpartikel	3
1.2	Ursprungsgebiete der Modellsubstanzen	7
1.3	Sahara-Staub Quellgebiete	8
2.1	Optik des DRIFTS-Einsatzes	12
2.2	DRIFTS-Vakuumzelle	12
2.3	DRIFTS-Zelle und Strömungssystem	15
2.4	DRIFTS-Zelle für schnelle Reaktionen	15
2.5	Knudsenzelle	18
2.6	Elementar-Zusammensetzung typischer Aerosole	21
2.7	Apparatur zur Darstellung von N_2O_5	23
3.1	Skizze der Oberfläche poröser Substanzen	26
3.2	Geometrie der Staubprobe	27
4.1	$Al_2O_3 + NO_2$: FTIR-Spektren, 3D Darstellung	29
4.2	$Al_2O_3 + NO_2$: FTIR-Spektren	29
4.3	$Al_2O_3 + NO_2$: NO_2 -OH-Adukt	31
4.4	Nitrat-Normalschwingungen	31
4.5	Nitrit-Normalschwingungen	31
4.6	$Al_2O_3 + NO_2$: Kurvenanpassung an die Nitratbande	35
4.7	$Al_2O_3 + NO_2$: Kinetik der einzelnen Nitratbanden	35
4.8	$Al_2O_3 + NO_2$: Maximum der Nitrit-Bande	36
4.9	$Al_2O_3 + NO_2$: Nitratbildung bei verschiedenen Konzentrationen	37
4.10	$Al_2O_3 + NO_2$: Reaktionsordnung	38
4.11	$Al_2O_3 + NO_2$: Reaktionsordnung bezgl. OH-Verlust	39
4.12	$Al_2O_3 + NO_2$: Aufnahmekoeffizient	43
5.1	$Al_2O_3 + HNO_3$: FTIR-Spektren	46
5.2	$Al_2O_3 + HNO_3$: Reaktionsordnung	46
5.3	$Al_2O_3 + HNO_3$: Knudsenzell-Experiment	47
5.4	Sahara-Staub + HNO_3 : FTIR-Spektren	48
5.5	Sahara-Staub + HNO_3 : Reaktionsordnung	48
5.6	Arizona-Staub + HNO_3 : FTIR-Spektren	49
5.7	Arizona-Staub + HNO_3 : Reaktionsordnung	49
5.8	Gobi-Staub + HNO_3 : FTIR-Spektren	51
5.9	Gobi-Staub + HNO_3 : Reaktionsordnung	51
5.10	$Al_2O_3 + N_2O_5$: FTIR-Spektren	53
5.11	$Al_2O_3 + N_2O_5$: Reaktionsordnung	53

5.12	Sahara-Staub + N_2O_5 : FTIR-Spektren	54
5.13	Sahara-Staub + N_2O_5 : Reaktionsordnung	54
5.14	Sahara-Staub + N_2O_5 : Schichtdickenabhängigkeit von γ_{geom}	56
5.15	Sahara-Staub + HNO_3 auf feuchter und trockener Oberfläche	59
5.16	Sahara-Staub + H_2O : Reaktionsordnung	59
5.17	Sahara-Staub + HNO_3 + H_2O	60
5.18	Nitrat-Spektrum in Gegenwart von Wasserdampf	62
5.19	Erneuerung von reaktiven Oberflächenplätzen	62
8.1	Aufbau für BET-Messungen	71
8.2	Sahara-Staub BET-Isotherme	73
8.3	Spektren der unreaktierten Stäube	74

Tabellenverzeichnis

1.1	Globale Aerosol-Quellstärken	2
1.2	Globale NO _x -Quellen	5
2.1	Experimentelle Bedingungen	14
2.2	Technische Daten der Knudsenzelle	18
2.3	Arizona-Staub-Zusammensetzung	20
2.4	Verwendete Chemikalien	23
4.1	Bandenzuordnung	33
4.2	Al ₂ O ₃ + NO ₂ : Berechnung des Aufnahmekoeffizienten	43
5.1	Physikalische Daten von Al ₂ O ₃ und Sahara-Staub	55
5.2	Sahara-Staub + N ₂ O ₅ : Bestimmung von \mathcal{T} und γ_{wahr}	57
5.3	Sahara-Staub + N ₂ O ₅ : Berechnung von γ_{wahr}	57
5.4	Al ₂ O ₃ + N ₂ O ₅ : Berechnung von γ_{wahr}	57
5.5	Aufnahmekoeffizienten auf Mineralstaub und Wasser	61
7.1	Vergleich aller Ergebnisse	66
8.1	BET-Oberflächen	72
8.2	Berechnung der BET-Oberfläche von Sahara-Staub	73
8.3	Meßwerte: Al ₂ O ₃ + NO ₂	76
8.4	Meßwerte: Al ₂ O ₃ + HNO ₃	77
8.5	Meßwerte: Sahara-Staub + HNO ₃	77
8.6	Meßwerte: Arizona-Staub + HNO ₃	78
8.7	Meßwerte: Gobi-Staub + HNO ₃ : Anfangsphase	78
8.8	Meßwerte: Gobi-Staub + HNO ₃ : Hauptphase	78
8.9	Meßwerte: Al ₂ O ₃ + N ₂ O ₅	79
8.10	Meßwerte: Sahara-Staub + N ₂ O ₅	79

Literaturverzeichnis

- Aochi, Y. O., W. J. Farmer und B. L. Sawhney, In situ investigation of 1,2-Dibromethane sorption/desorption processes on clay mineral surfaces by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, *26*, 329–335, 1992.
- Aris, R., *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- Baumgarten, E., R. Wagner und C. Lentjes-Wagner, Extinction coefficients of hydroxyl- and deuteriohydroxyl groups on silica and alumina, *Fresenius Z Anal Chem*, *335*, 375–381, 1989.
- Bergametti, G. und F. Dulac, Mineral aerosols: Renewed interest for climate forcing and tropospheric chemistry studies, *IGAC News Letters*, *1*, 13–17, 1998.
- Betzer, P. R., K. L. Carder, R. A. Duce, J. T. Merrill, N. W. Tindale, M. Uematsu, D. K. Costello, R. W. Young, R. A. Feely, J. A. Breland, R. E. Bernstein und A. M. Greco, Long-range transport of giant mineral aerosol particles, *Nature*, *336*, 568–571, 1988.
- Brimmer, P. J. und P. R. Griffiths, Effect of absorbing matrices on Diffuse Reflectance Infrared Spectra, *Analyt. Chem.*, *58*, 2179–2184, 1986.
- Brunauer, S., About some critics of the BET theory, *Langmuir*, *3*, 3–4, 1987.
- Brunauer, S., P. Emmett und E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, *60*, 309–319, 1938.
- Caloz, F., *Laboratory Kinetic Studies of Heterogeneous Processes Relevant to the Marine Troposphere*, Nr. 1628, Dissertation, École Polytechnique Fédérale Lausanne, Schweiz, 1997.
- Carmichael, G. R., Y. Zhang, L.-L. Chen, M.-S. Hong und H. Ueda, Seasonal variation of aerosol composition at Cheju island, Korea, *Atmos. Environ.*, *30*, 2407–2416, 1996.
- Castro, P. M. und P. W. Jagodzinski, FTIR and Raman spectra and structure of $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$ in aqueous solution and acetone, *Spectrochim. Acta*, *47A*, 1707–1720, 1991.
- Crăciun, R., D. J. Miller, N. Dulămită und J. E. Jackson, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) applied in heterogeneous catalysis studies, *Prog. Catal.*, *5*, 55–76, 1996.

- Dai, Q., G. Robinson und A. Freedman, Reaction of halomethanes with γ -alumina surface. 1. An infrared spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B*, *101*, 4940–4946, 1997.
- D’Almeida, G. A., On the variability of desert aerosol radiative characteristics, *J. Geophys. Res.*, *92*, 3017–3026, 1987.
- Davies, J. A. und R. A. Cox, Kinetics of the heterogeneous reaction of HNO_3 with NaCl: Effect of water vapor, *J. Phys. Chem. A*, *102*, 7631–7642, 1998.
- Dentener, F. F., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld und P. J. Crutzen, Role of mineral dust as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, *101*, 22.869–22.889, 1996.
- Desboeufs, K., R. Losno, F. Vimeux und S. Cholbi, The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, *104*, 21287–21299, 1999.
- Dyer, C., J. Hendra, W. Forsling und M. Ranheimer, Surface hydration of aqueous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ studied by fourier transform Raman and infrared spectroscopy - I. Initial results, *Spectrochim. Acta*, *49A*, 691–705, 1993.
- Ehhalt, D. H., Gas phase chemistry of the troposphere, in R. Zellner, Herausgeber, *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Seiten 48–60, Steinkopff, Springer, Darmstadt, New York, 1999.
- Fenter, F. F., F. Caloz und M. J. Rossi, Heterogeneous kinetics of N_2O_5 uptake on salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N_2O_5 and HNO_3), *J. Phys. Chem.*, *100*, 1008–1019, 1996.
- Fergusson, J. E., Dust in the environment, in D. A. Dunnette und R. J. O’Brien, Herausgeber, *The Science of Global Change*, Band 483 von *ACS Symposium Series*, Kapitel 5, Seiten 117–133, American Chemical Society, Washington, 1992.
- Finlayson-Pitts, B. J. und J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 1986.
- Fitzer, E. und W. Fritz, *Technische Chemie*, Kapitel 8.1: Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 1989.
- Fraser, D. J. J. und P. R. Griffiths, Effect of scattering coefficient on diffuse reflectance infrared spectra, *Appl. Spectrosc.*, *44*, 193–199, 1990.
- Frunza, L., G. Cantana, D. N. Stoenescu und R. Viluc, On the peak deconvolution of IR spectra: CO adsorbed onto alumina supported bimetallic catalysts, *Rom. J. Phys.*, *40*, 713–721, 1995.
- Fujita, S. und A. Takahashi, Rep. T9 3091, Technischer Bericht, Central Inst. for Electric Power Ind. Tokyo, 1994.

- Fuller, M. P. und P. R. Griffiths, Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry, *Anal. Chem.*, *50*, 1906–1910, 1978.
- Georgii, H. W. und P. Warneck, Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds, in R. Zellner, Herausgeber, *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Seiten 111–117, Steinkopff, Springer, Darmstadt, New York, 1999.
- Günzler, H. und H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, Kapitel 5: Qualitative Spektreninterpretation, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, 2. Auflage, 1983.
- Gomes, L. und D. A. Gillette, A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in central Asia with soil-derived dust from other regions, *Atmos. Environ., Part A*, *27A*, 2539–2544, 1993.
- Goodman, A. L., T. M. Miller und V. H. Grassian, Heterogeneous reactions of NO₂ on NaCl and Al₂O₃ particles, *J. Vac. Sci. Technol. A*, *16*, 2585–2590, 1998.
- Hadjiivanov, K., V. Bushev, M. Kantcheva und D. Klissurski, Infrared spectroscopy study of the species arising during NO₂ adsorption on TiO₂, *Langmuir*, *10*, 464–471, 1994.
- Hanisch, F. und J. Crowley, Max-Planck-Institut für Luftchemie, Mainz, Persönliche Mitteilung, 2000, Ergebnisse eingereicht zu *J. Phys. Chem.*
- Herring, A. M. und R. L. McCormick, In situ infrared study of the absorption of nitric oxide by 12-tungstenphosphoric acid, *J. Phys. Chem. B*, *102*, 3175–3184, 1998.
- Hesse, M., H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, New York, 2. Auflage, 1984.
- Hitchman, M. A. und G. L. Rowbottom, Transition metal nitrite complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, *42*, 55–132, 1982.
- Horai, S., I. Minari und Y. Migita, The annual report of the Kagoshima Prefectural Institute, 1993.
- IUPAC, *International Thermodynamic Tables of the Fluid-State-6: Nitrogen*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- Jaenicke, R. und L. Schütz, Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosol in the Cape Verde island region, *J. Geophys. Res.*, *83*, 3585–3599, 1978.
- Jelinek, L. und E. sz. Kováts, True surface areas from nitrogen adsorption experiments, *Langmuir*, *10*, 4225–4231, 1994.
- Jonas, P. R. und H. Rohde, *Climate Change 1994*, Kapitel Aerosol, Cambridge Univ. Press, New York, 1995.

- Judeikis, H. S., S. Siegel, T. B. Steward, H. R. Hedgpeth und A. G. Wren, Laboratory studies of heterogeneous reactions of oxides of nitrogen, in D. Grosjan, Herausgeber, *Nitrogenous Air Pollutants: Chemical and Biological Implications*, Seiten 83–106, Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1979.
- Keyser, L. F., S. B. Moore und M.-T. Leu, Surface reaction and pore diffusion in flow-tube reactors, *J. Phys. Chem.*, *95*, 5496–5502, 1991.
- Khemani, L. T., G. A. Momin, M. S. Naik, R. S. Prakasa, P. D. Safai und A. S. R. Murty, Influence of alkaline particulates on pH of cloud and rain water in India, *Atmos. Environ.*, *21*, 1137–1145, 1987.
- Knötzing, H. und P. Ratasamy, Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, *17*, 31–70, 1978.
- Koretsky, C. M., D. A. Sverjensky, J. W. Salisbury und D. M. D'Aria, Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *61*, 2193–2210, 1997.
- Krivácsy, Z. und J. Hlavay, Method for the reliable quantitative analysis by diffuse reflectance infrared spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, *349*, 289–292, 1995.
- Langer, S., R. S. Pemberton und B. J. Finlayson-Pitts, Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO₂: A key role for hydrates in the kinetics and mechanism, *J. Phys. Chem. A*, *101*, 1277–1286, 1997.
- Lee, D. H. und R. A. Condrate, An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces, *Material Letters*, *23*, 241–246, 1995.
- Lee, M. R., E. R. Allen, J. T. Wolan und G. B. Hoflund, NO₂ and NO adsorption properties of KOH-treated γ -Alumina, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *37*, 3375–3381, 1998.
- Losno, R., G. Bergametti, P. Carlier und G. Mouvier, Major ions in marine rain-water with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, *25A*, 763–770, 1991.
- Malengreau, N., J.-P. Muller und G. Calas, Fe-speciation in Kaolins: a Diffuse Reflectance study, *Clays Clay Miner.*, *42*, 137–142, 1994.
- Mamane, Y. und J. Gottlieb, Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides, *J. Aerosol Sci.*, *20*, 303–311, 1989.
- Mamane, Y. und J. Gottlieb, Nitrate formation on sea-salt and mineral particles — a single particle approach, *Atmos. Environ., Part A*, *26A*, 1763–1769, 1992.
- Miller, T. H. und V. H. Grassian, Heterogeneous chemistry of NO₂ on mineral oxide particles: Spectroscopic evidence for oxide coordinated and water-solvated surface nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3835–3838, 1998.

- Morterra, C. und G. Magnacca, A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today*, *27*, 497–532, 1996.
- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds Part A*, John Wiley & Sons, 5. Auflage, 1997.
- NASA, *Panel for Data Evaluation: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Band 94-7, JPL Publications, 1997.
- Nelli, C. und G. T. Rocelle, Nitrogen dioxide reaction with alkaline soils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *35*, 999–1005, 1996.
- Olinger, J. M. und P. R. Griffiths, Quantitative effects of an absorbing matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra, *Anal. Chem.*, *60*, 2427–2435, 1988.
- Parkyns, N. D., Adsorption sites on oxides. Infra-red studies of adsorption of oxides of nitrogen, in J. W. Hightower, Herausgeber, *Catalysis, Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis*, Band 1, Seiten 12/255–12/266, 1972.
- Peters, S. J. und G. E. Ewing, Reaction of $\text{NO}_2(\text{g})$ with $\text{NaCl}(100)$, *J. Phys. Chem.*, *100*, 14093–14102, 1996.
- Piccolo, A., Advanced infrared techniques (FT-IR, DRIFT, and ATR) applied to organic and inorganic soil materials, in *Transactions of the 15th World Congress of Soil Science*, Band 3a, Seiten 3–22, Acapulco, Mexico, 1994.
- Pooley, F. D., The use of an analytical electron microscope in the analysis of mineral dusts, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, *286*, 625–638, 1977.
- Pozdnyakov, D. V. und V. N. Filimonov, Infrared study of molecular complexes arising from adsorption of NO and NO_2 on the surface of oxides, *Advances in Molecular Relaxation Processes*, *5*, 55–63, 1973.
- Prospero, J. M. und E. Bonatti, Continental dust in the atmosphere of the eastern equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, *74*, 3362–3371, 1969.
- Prospero, J. M. und D. L. Savoie, Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean, *Nature*, *339*, 687–689, 1989.
- Ritzhaupt, G. und J. P. Devlin, Infrared spectra of nitric and hydrochloric acid hydrate thin films, *J. Phys. Chem.*, *95*, 90–95, 1991.
- Rogon, P., G. Coudé-Gaussen, M. Revel, F. E. Grousset und P. Pedemay, Holocene saharan dust deposition on the Cape Verde Islands: Sedimentological and Nd-Sr isotopic evidence, *Sedimentology*, *43*, 359–366, 1996.
- SAE Handbook, *Volume 2: Parts and Components*, Kapitel Air Cleaner Test Code, SAE J726 Jun93, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, 1998.

- Savoie, D. L. und J. M. Prospero, Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *9*, 1207–1210, 1982.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero und R. T. Nees, Nitrat, Non-Sea-Salt sulfate, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean, *J. Geophys. Res.*, *92*, 933–942, 1987.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero und E. S. Saltzman, Non sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: Evidence for long-range transport, *J. Geophys. Res.*, *94*, 5069–5080, 1989.
- Schröder-Pedersen, A., J. Kjøller und B. Larsen, A comparison of calculated geometric surface area and measured BET surface area for a metal powder, *J. Test. Eval.*, *25*, 365–369, 1997.
- Schütz, L., Atmosphärischer Mineralstaub, in R. Jaenicke, Herausgeber, *Atmosphärische Spurenstoffe*, Seiten 341–537, VCH, Weinheim, 1987.
- Schwikowski, M., P. Seibert, U. Baltensberger und H. W. Gäggeler, A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *Atmos. Environ.*, *29*, 1829–1842, 1995.
- Seinfeld, J. H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Kapitel The ozone budget of the troposphere and the role of NO_x , John Wiley & Sons, New York, 1998.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Technischer Bericht, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1984.
- Smith, D., D. W. James und J. P. Devlin, Vibrational spectra of molecular metal nitrate monomers and dimers, *J. Chem. Phys.*, *54*, 4437–4442, 1971.
- Smyrl, N. R., E. L. Fuller Jr. und G. L. Powell, Monitoring the heterogeneous reaction of LiH and LiOH with H_2O and CO_2 by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, *37*, 38–44, 1983.
- Tabazadeh, A., M. Z. Jacobsen, H. B. Singh, O. B. Toon, J. S. Lin, R. B. Chatfield, A. N. Thakur, R. W. Talbot und J. E. Dibb, Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 4185–4188, 1998.
- Talbot, R. W., R. C. Harriss, E. V. Browell, G. L. Gregory, D. I. Sebacher und S. M. Beck, Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical north Atlantic troposphere: Relationship to Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, *91*, 5173–5182, 1986.

- Tegen, I. und I. Fung, Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness, *J. Geophys. Res.*, *99*, 22897–22914, 1994.
- Tegen, I. und I. Fung, Contribution to the atmospheric mineral aerosol from land surface modifications, *J. Geophys. Res.*, *100*, 18707–18726, 1995.
- Tegen, I., A. A. Lacis und I. Fung, The influence on climate forcing of mineral aerosol from disturbed soils, *Nature*, *380*, 419–422, 1996.
- TeVrucht, M. L. E. und P. Griffiths, A simple sample packing accessory for Diffuse Reflectance Infrared Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, *43*, 1492–1494, 1989.
- Tsyganenko, A. A. und P. P. Mardilovich, Structure of alumina surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *92*, 4843–4852, 1996.
- Underwood, G. M., P. Li, C. R. Usher und V. H. Grassian, Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces, *J. Phys. Chem. A*, *104*, 819–829, 2000.
- Underwood, G. M., T. M. Miller und V. H. Grassian, Transmission FT-IR and Knudsen Cell studies of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles, *J. Phys. Chem. A*, *103*, 6194–6190, 1999.
- Vogel, H., N. Riemer, B. Vogel, I. Ackermann, H. Hass, B. Schell und F. Fiedler, The impact of the hydrolysis of N_2O_5 on tropospheric chemistry and on aerosols, in P. M. Midgley, M. Reuther und M. Williams, Herausgeber, *Proceedings for the Eurotrac-2 Symposium 2000*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, im Druck.
- Vogt, R., C. Elliott, H. C. Allen, J. M. Laux, J. C. Hemminger und B. J. Finlayson-Pitts, Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions, *Atmos. Environ.*, *30*, 1729–1737, 1996.
- Vogt, R. und B. J. Finlayson-Pitts, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO_2 and HNO_3 , *J. Phys. Chem.*, *98*, 3747–3755, 1994.
- Wahner, A., T. F. Mentel, M. Sohn und J. Stier, Heterogeneous reaction of N_2O_5 on sodium nitrate aerosol, *J. Geophys. Res.*, *103*, 31103–31112, 1998.
- Wayne, R. P., *Chemistry of the atmospheres*, Oxford University Press, New York, 1985.
- Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Kapitel Grenzflächengleichgewichte, Seite 290, VCH, Weinheim, New York, 1987.
- Wittbrodt, J. M., W. L. Hase und H. B. Schlegel, Ab initio study of the interaction of water with cluster models of the aluminum terminated (0001) α -aluminium oxide surface, *J. Phys. Chem. B*, *102*, 6539–6548, 1998.

- Wolff, G. T., On the nature of nitrate in coarse continental aerosols, *Atmos. Environ.*, *18*, 977–981, 1984.
- Zhang, Y., L.-L. Chen, G. R. Carmichael und F. Dentener, The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry, in Gryning und Schiermeier, Herausgeber, *Air Modeling and Its Applications XI*, Seiten 239–248, Plenum Press, New York, 1996.
- Zhang, Y., Y. Sunwood, V. Kotamathi und G. R. Carmichael, Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *J. Appl. Meteorol.*, *33*, 813–824, 1994.

Lebenslauf

Christoph Börensén

geboren: 16.03.1970 in Kiel

Nationalität: deutsch

verheiratet, ein Kind

seit Jan. 1998	Anfertigung der Promotionsarbeit am Ford Forschungszentrum Aachen: „Kinetische und mechanistische Untersuchung der heterogenen Reaktionen von Stickoxiden an Mineralstauboberflächen“. Wissenschaftliche Betreuung: Prof. Dr. Zellner, Universität Essen
Juni 1997 – Dez. 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe von Prof. Dr. Schindler, Christian-Albrecht-Universität Kiel
Jan. 1996 – Mai 1997	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schindler: „Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an ausgewählten Halogen-Sauerstoffverbindungen der Oxidationsstufe +I“
Okt. 1990 – Mai 1997	Studium der Chemie (Diplom) an der Christian-Albrecht-Universität Kiel
Juni 1989 – Sept. 1990	Grundwehrdienst in Goslar und Großenbrode
Sept. 1980 – Mai 1989	Kreisgymnasium Neustadt in Holstein
Sept. 1976 – Juni 1980	Besuch der Grundschule in Grömitz
Persönliche Interessen:	Standardtanz, Fahrradfahren, Gesang, Photographie

Publikationsliste

Ausgewählte Publikationen

- Börensen, C., U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt und R. Zellner, Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO₂ or HNO₃ on Alumina as a Mineral Dust Model Compound, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5036–5045, 2000.
- Börensen, C., S. Seisel, R. Vogt und R. Zellner, A Combined DRIFTS and Knudsen Cell Study on the Mechanism and Uptake Kinetics of HNO₃ and H₂O on Mineral Dust Surfaces, *Proceedings for the EUROTRAC Symposium 2000*, Herausgeber: P. M. Midgley, M. Reuther, M. Williams, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001 (im Druck).
- Kirchner, U., C. Börensen, V. Scheer, R. Vogt, An FTIR Study of soot and mineral dust model compounds and selected reactions with nitrogen oxides, *Proceedings for the EUROTRAC Symposium 1998*, Herausgeber: P. M. Borell, P. Borell, WIT Press, Boston, Southampton, 1999.

Vorträge

- Börensen, C., S. Seisel, R. Vogt und R. Zellner, Heterogeneous Reactions of Nitric Oxides with Mineral Surfaces: The Influence of Chemical Composition, Surface Area and Aging, *EC/Eurotrac-2 Joint Workshop*, Lausanne, September 2000.
- Börensen, C., S. Seisel, R. Vogt und R. Zellner, A Combined DRIFTS and Knudsen Cell Study on the Mechanism and Uptake Kinetics of the HNO₃ and N₂O₅ Reaction on Mineral Dust Surfaces, *European Geophysical Society, XXV General Assembly*, Nizza, April 2000.
- Börensen, C., U. Kirchner, V. Scheer und R. Vogt, Heterogeneous Reactions of NO₂ and HNO₃ with Mineral Aerosol Surfaces: A Diffuse Reflectance FTIR Investigation, *98. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, Dortmund, Mai 1999.
- Börensen, C., U. Kirchner, V. Scheer und R. Vogt, Reactions of Mineral Aerosol Model Compounds with Nitrogen Oxides: A Diffuse Reflectance FTIR Study, *Second Workshop of the Eurotrac-2 Subproject CMD*, Karlsruhe, September 1998.
- Börensen, C., T. Benter und R. N. Schindler, The UV/Vis Absorption-Spectrum of BrOCl, *16th Annual Symposium on Kinetic and Photochemical Processes in the Atmosphere*, Los Angeles, CA, USA, February 1999.

(Der Name des Vortragenden ist unterstrichen.)